

**Beitrag zur Chemie der Silyl- und Stannylborane  
sowie Polarographie von Decaboranaten  
und Phenyl-Bor-Verbindungen**

Rüdiger Schwerthöffer

—  
1974  
—





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551924\\_0004](https://archive.org/details/IA41551924_0004)



Beitrag zur Chemie der Silyl- und Stannylborane

sowie

Polarographie von Decaboranaten und Phenyl-Bor-Verbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Rüdiger Schwerthöffer

aus

Schöndorf

---

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth  
2. Prof. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in den den 1. und 2. März 1911  
als Manuscript 111 in der Bibliothek der Kaiserlichen Akademie  
der Wissenschaften in Wien eingereicht.

Wien, März 1. des Jahres 1911

— April 1911.

Meiner lieben Frau  
zu ihren 60. Geburtstag  
als Erinnerung an die  
gemeinsam verlebten Jahre  
der Ehe.

Meiner lieben Frau



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1971 bis Oktober 1973 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer sei für die Förderung gedankt, die er mir in jeder Phase der Arbeit sowohl durch hilfreiche Diskussionen als auch durch materielle Unterstützung gewährte.



## Teil A : Beitrag zur Chemie der Silyl- und Stannylborane

|     |                                                                     |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------|----|
| I   | Einleitung und Aufgabenstellung .....                               | 1  |
| a)  | Silylborane .....                                                   | 1  |
| b)  | Stannylborane .....                                                 | 2  |
| II  | Darstellung von Silyl- und Stannylboranen .....                     | 4  |
| 1.  | Trimethylsilylborane .....                                          | 4  |
| 2.  | Stannylborane .....                                                 | 6  |
| 3.  | Germylborane .....                                                  | 8  |
| 4.  | Physikalische Eigenschaften der Silyl- und<br>Stannylborane .....   | 9  |
| III | Reaktionen des $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ .....       | 10 |
| 1.  | Umsetzung mit Brom .....                                            | 10 |
| 2.  | Hydrolyse .....                                                     | 10 |
| 3.  | Alkoholyse .....                                                    | 12 |
| 4.  | Aminolyse .....                                                     | 13 |
| 5.  | Umsetzung mit Chlorwasserstoff .....                                | 13 |
| 6.  | Oxidation mit Sauerstoff .....                                      | 14 |
| 7.  | Oxidation mit Schwefel .....                                        | 14 |
| 8.  | Spaltungsreaktionen der Silylborane mit $\text{BBr}_3$ ..           | 15 |
| IV  | Zur Chemie der Trimethylstannyl-bis(-dialkyl-<br>amino)borane ..... | 16 |
| 1.  | Umsetzung mit Halogenen .....                                       | 16 |
| 2.  | Umsetzung mit Wasserstoff .....                                     | 16 |
| 3.  | Umsetzung mit Chlorwasserstoff .....                                | 17 |
| 4.  | Umsetzung mit Alkoholen .....                                       | 18 |

|                                                                                                                              |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 5. Umsetzung mit Sauerstoff .....                                                                                            | 19     |
| 6. Umsetzung mit Schwefel .....                                                                                              |        |
| 7. Umsetzung mit $(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{BF}$ , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ..... | 20     |
| 8. Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{PCl}$ und $\text{Me}_4\text{P}_2$ .....                                                   | 21     |
| 9. Thermische Stabilität .....                                                                                               | 22     |
| <br>V Präparativer Teil .....                                                                                                | <br>23 |
| 1. Allgemeines zur Arbeitstechnik .....                                                                                      | 23     |
| 2. Analysenmethoden .....                                                                                                    | 23     |
| 3. Spektroskopische Methoden .....                                                                                           | 23     |
| 4. Präparate und Versuche .....                                                                                              | 24     |
| a. Tetramethylzinn .....                                                                                                     | 24     |
| b. Trimethylchlorstannan .....                                                                                               | 24     |
| c. Trimethylstannyllithium .....                                                                                             | 24     |
| d. Tris(dimethylamino)boran .....                                                                                            | 24     |
| e. Bis(dialkylamino)borchlorid .....                                                                                         | 24     |
| f. Trimethylchlorsilan .....                                                                                                 | 24     |
| g. Trimethylchlorgerman .....                                                                                                | 24     |
| h. Diäthylamino-bor-dichlorid .....                                                                                          | 25     |
| i. Hexamethyldisilazan .....                                                                                                 | 25     |
| j. Trimethylbromsilan .....                                                                                                  | 25     |
| k. B-Chlordithiaborolan .....                                                                                                | 25     |
| l. Darstellung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ .....                                                                        | 26     |
| <br>Versuche .....                                                                                                           | <br>26 |
| Versuch 1: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Me}_3\text{SiCl}$ mit K/Na-Legierung .....           | 26     |
| Versuch 2: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit HCl im Verhältnis 1:2 .....                            | 28     |
| Versuch 3: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit tert.-Butylalkohol im Molverh. 1:1 .....               | 29     |

|             |                                                                                                                    |    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Versuch 4:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>t-Butylalkohol im Molverhältnis 1:2 .....                   | 29 |
| Versuch 5:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>Glykol im Verhältnis 1:1 .....                              | 30 |
| Versuch 6:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>Methylalkohol im Molverhältnis 1:1 .....                    | 30 |
| Versuch 7:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>Methylalkohol im Molverhältnis 1:2 .....                    | 31 |
| Versuch 8:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>N,N' - Dimethyläthylen-diamin im<br>Molverhältnis 1:1 ..... | 32 |
| Versuch 9:  | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit Schwefel ...                                                   | 33 |
| Versuch 10: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit Sauerstoff .                                                   | 34 |
| Versuch 11: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)\text{Cl}$ mit $\text{Pb(SMe)}_2$ ..                                   | 34 |
| Versuch 12: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ .....                               | 34 |
| Versuch 13: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit<br>B-Chlor-dithiaborolan .....                                          | 35 |
| Versuch 14: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit<br>2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaboroliidin ...                       | 36 |
| Versuch 15: | Umsetzung von 2 Mol $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$ ....                                   | 36 |
| Versuch 16: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)\text{Cl}$ mit $\text{LiH}$ .....                                      | 37 |
| Versuch 17: | Umsetzung von $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ mit $\text{Me}_3\text{SiLi}$ .....                        | 37 |
| Versuch 18: | Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BBr}$ mit $\text{LiSiMe}_3$ .....                                                  | 37 |
| Versuch 19: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit $\text{BBr}_3$ .....                                           | 38 |
| Versuch 20: | Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNAt}_2$ mit $\text{BBr}_3$ .....                                     | 38 |
| Versuch 21: | Umsetzung von $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BCl/ClSiMe}_3$ mit<br>K/Na-Legierung .....                             | 39 |
| Versuch 22: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$ mit<br>Brenzcatechin .....                                         | 40 |
| Versuch 23: | Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)\text{Cl}$ mit<br>Vinyllithium in Benzol/THF .....                     | 40 |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Versuch 24: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit<br>Dithioglykol .....                           | 40 |
| Versuch 25: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit $\text{BBr}_3$ in n-Hexan ...                                   | 41 |
| Versuch 26: Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ .....                                                             | 41 |
| Versuch 27: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{GeCl}$ mit<br>$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit K/Na-Legierung ..... | 42 |
| Versuch 28: Darstellung von Trimethylstannyl-<br>bis(dimethylamino)boran .....                                         | 43 |
| Versuch 29: Darstellung von Trimethylstannyl-<br>bis(diäthylamino)-boran .....                                         | 44 |
| Versuch 30: Darstellung von Trimethylstannyl-<br>(diäthylamino)-chlorboran .....                                       | 45 |
| Versuch 31: Darstellung von Bis(trimethylstannyl)-<br>diäthyl-aminoboran .....                                         | 45 |
| Versuch 32: Darstellung weiterer Stannylborane .....                                                                   | 46 |
| Versuch 33: Umsetzung von Trimethylstannyl-<br>bis(dimethylamino)boran mit Chlor .....                                 | 47 |
| Versuch 34: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit Brom .....                                      | 47 |
| Versuch 35: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit Jod .....                                       | 48 |
| Versuch 36: Hydrierung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit<br>Wasserstoff unter Druck .....               | 48 |
| Versuch 37: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$ mit<br>tert.-Butylalkohol im Verhältnis 1:1 .....   | 49 |
| Versuch 38: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$ mit<br>Butylalkohol im Molverhältnis 1:3 .....      | 49 |
| Versuch 39: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit<br>Äthylalkohol im Molverhältnis 1:3 .....      | 50 |
| Versuch 40: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$ mit<br>HCl im Molverhältnis 1:2 .....               | 50 |
| Versuch 41: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit<br>HCl im Molverhältnis 1:4 .....               | 51 |

|                                                                                                                                                 |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Versuch 42: Oxidation von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit Sauerstoff .                                                             | 51     |
| Versuch 43: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit Schwefel ...                                                             | 52     |
| Versuch 44: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ mit $(\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{N})_2\text{BF}$ .. | 53     |
| Versuch 45: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ....                                            | 53     |
| Versuch 46: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ mit $\text{Me}_4\text{P}_2$ .....                       | 54     |
| Versuch 47: Photolyse von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ .....                                                   |        |
| Versuch 48: Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ .....                                                  |        |
| Versuch 49: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{Me}_2\text{PCl}$ .....                                            | 55     |
| Versuch 50: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SnLi}$ mit<br>B-Chlor-dithiaborolan .....                                                           | 56     |
| Versuch 51: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SnLi}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})^{\text{t}}\text{BuBBR}$ .....                                     | 56     |
| Versuch 52: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiLi}$ mit B-Chlorborolanen ..                                                                      | 57     |
| Versuch 53: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ .....                                      | 58     |
| <br>VI Diskussion der Bindungsverhältnisse .....                                                                                                | <br>59 |
| 1. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten der Silylborane .....                                                                                     | 59     |
| 2. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten tetrakoordinierter<br>Borverbindungen .....                                                               |        |
| 3. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten der Stannylborane .....                                                                                   | 63     |
| 4. $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Silylborane ....                                                                                      | 66     |
| 5. $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Stannylborane ..                                                                                      | 70     |
| 6. $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren der Silyl- und<br>Stannylborane .....                                                                  | 72     |
| 7. IR-Spektren der Silyl- und Stannylborane ....                                                                                                | 72     |
| 8. Massenspektren der Verbindungen $\text{Me}_3\text{SiLi}$ und<br>$\text{Me}_2\text{B-SiMe}_3$ .....                                           | 80     |
| <br>VII Zusammenfassung und Diskussion .....                                                                                                    | <br>84 |
| <br>VIII Dank .....                                                                                                                             | <br>87 |
| <br>IX Literaturübersicht .....                                                                                                                 | <br>88 |

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Teil B : Polarographie einiger Decaboranate und Phenyl-  
Bor-Verbindungen

|     |                                                                                                                         |     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I   | Einleitung .....                                                                                                        | 90  |
| II  | Problemstellungen .....                                                                                                 | 90  |
| III | Allgemeines zur Polarographie als Meßmethode                                                                            |     |
|     | a. Grundlagen .....                                                                                                     | 91  |
|     | b. Durchführung der Messungen .....                                                                                     | 92  |
|     | c. Meßmethoden .....                                                                                                    | 93  |
|     | d. Auswertung der Polarogramme .....                                                                                    | 94  |
| IV  | Ergebnisse.....                                                                                                         | 94  |
| 1.  | a. Decaboran .....                                                                                                      | 94  |
|     | b. Decaboranat $\text{MB}_{10}\text{H}_{12}$ und $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ ..... | 96  |
| 2.  | Diskussion .....                                                                                                        | 96  |
| 3.  | Polarographische Untersuchungen an einigen<br>Phenyl-Bor-Verbindungen .....                                             | 100 |
| 4.  | Diskussion .....                                                                                                        | 105 |
|     | Abbildungen .....                                                                                                       | 110 |
| V   | Literaturverzeichnis .....                                                                                              | 114 |

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

|                 |                               |
|-----------------|-------------------------------|
| Me              | = Methyl                      |
| At              | = Athyl                       |
| Bu              | = Butyl                       |
| <sup>1</sup> Bu | = tert. Butyl                 |
| X               | = Halogen                     |
| Pyrr            | = Pyrrol                      |
| Ph              | = Phenyl                      |
| $\delta$        | = Chemische Verschiebung      |
| $\Delta$        | = Differenz                   |
| $J$             | = Kopplungskonstante          |
| IR              | = Infrarot                    |
| $\nu$           | = Valenzschwingung            |
| st              | = stark                       |
| m               | = mittel                      |
| s               | = schwach                     |
| ber.            | = berechneter Prozentgehalt   |
| gef.            | = gefundener Prozentgehalt    |
| Sdp.            | = Siedepunkt                  |
| SCE             | = ges. Kalomelelektrode       |
| DC              | = Gleichstrom                 |
| vs              | = (gemessen) gegen            |
| V               | = Volt                        |
| $\mu$ A         | = micro-Ampere ( $10^{-6}$ A) |

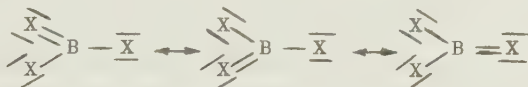


## I. Einleitung und Aufgabenstellung



# I. Einleitung und Aufgabenstellung

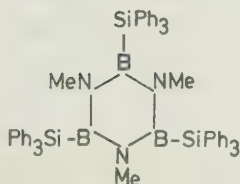
Das Boratom besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $2s^2, 2p^1$  und erreicht in den Verbindungen vom Typ  $BX_3$  lediglich ein Elektronensextett. Die experimentell ermittelte trigonal-planare Anordnung der Liganden X wird durch eine  $sp^2$ -Hybridisierung am Boratom beschrieben, wobei jene Liganden stabilisierend wirken, die zur Rückkoordinierung freier Elektronenpaare in das  $p_z$ -Orbital des Boratoms fähig sind:



Die Stellung der Elemente Si und Sn im Periodensystem der Elemente läßt auf Grund der Schrägbeziehung zwischen Silizium und Bor erwarten, daß entsprechende Analogien bestehen bei Verbindungen mit B-B-, B-Si- und Si-Si-Bindungen. Im Gegensatz dazu sollten bei Verbindungen mit B-B-, B-Sn- und Sn-Sn-Bindung ungleich stärkere Eigenschaftsunterschiede resultieren. Auf Überlegungen dieser Art basieren die Bemühungen, die in den 60er Jahren einsetzten, Moleküle, die B-Si- und B-Sn-Bindungen enthalten, darzustellen. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über den Stand dieses Gebietes bei Beginn der hier vorgelegten Untersuchung gegeben.

## a) Silylborane

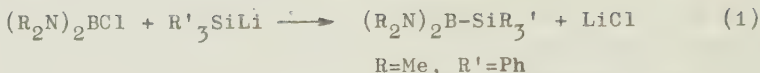
Die Untersuchungen begannen mit der Darstellung des  $B, B', B''$ -Tris(triphenylsilyl)borazols (1) <sup>1,2)</sup>, das 1960 etwa zur gleichen Zeit von D.Seyferth und H.P.Kögler <sup>1)</sup> bzw. A.H.Cowley und H.H.Sisler <sup>2)</sup> bei der Umsetzung von  $Ph_3SiK$  mit  $(ClB-NR)_3$  erhalten wurde. Es handelt sich hierbei um die erste Molekülverbindung mit kovalenter B-Si-Bindung. Höllner und Nöth <sup>3)</sup> stellten 1963 die Verbindungsklasse Trimethylsilylamino-boran 2 vor, die über folgende Reaktionswege zugänglich wurde:



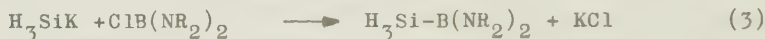
1



2



Außerdem wurden Salze vom Typ  $Me[(C_6H_5)_3B-Si(C_6H_5)_3]$  synthetisiert, in denen das Bor allerdings tetrakoordiniert vorliegt. Amberger und Römer <sup>4)</sup> beschrieben 1966 die Verbindungen  $H_3Si-BH_2NR_3$ ,  $H_3Si-B(NR_2)_2$  und  $H_3Si-B(NR_2)_nBu$ , die gemäß (3) mittels Silylkalium hergestellt wurden:



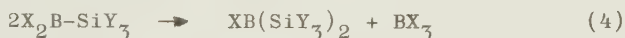
Nöth und Höllerer <sup>3)</sup> gelang in Analogie zu (1) sogar die Darstellung eines Bis(triphenylsilyl)dialkylaminoborans. In Übereinstimmung mit Newlands <sup>5)</sup> blieb die Frage nach der Existenz eines Tris(silyl)-borans  $(R_3Si)_3B$  offen. Ebensovwenig gelang es nicht, Trialkylsilyl-diorganylborane zu synthetisieren.

Auf einem völlig anderen Weg, nämlich durch elektrische Hochtemperaturentladung durch ein  $SiCl_4$ - und  $BCl_3$ -Gemisch erhielten Massey und Urch <sup>6)</sup> 1964 die Verbindung  $Cl_3Si-BCl_2$  in massenspektroskopisch nachweisbaren Mengen. Ein im Typ ähnliches Silylboran  $Si_2BF_7$  entstand bei der direkten Umsetzung von im Hochtemperaturverfahren erzeugten  $SiF_2$  mit  $BF_3$ . Hierbei resultierten auch die Borylsilane  $Si_3BF_9$ ,  $Si_4BF_{11}$  und einige diesen Fluoriden entsprechende Cl-Verbindungen <sup>7)</sup>.

#### b) Stannylborane

Nöth und Hermannsdörfer <sup>8)</sup> gelang 1965 erstmals die Darstellung der kovalenten Stannylborane durch gemeinsame Dehalogenierung von Amino-chlor-boranen und Alkylchlorstannanen in Analogie zu (2) oder durch Umsetzung von Aminoborchloriden mit  $LiSnMe_3$ . 1972 berichteten Niedenzu und Mitarbeiter <sup>9)</sup> über ein 2-Tri-methylstannyl-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin, ein ringgeschlossenes Aminoboran. Stannylborane sind somit noch kaum bekannt.

Die vorgestellten, bisher bekannten Verbindungstypen der Silyl- und Stannylborane zeigen, daß diese offenbar nur dann hinreichend stabil sind, wenn eine elektronische Absättigung des Boratoms bzw. eine genügende sterische Abschirmung, sowie eine geringe Lewis-Acidität der Silyl- bzw. Stannylgruppe gewährleistet ist. Diesen Schluß zog erstmals Nöth 1962. Es bestätigte sich, daß stabile Boratome dann zu erwarten sind, wenn ein Substituentenaustausch nach (4) und (5) unterbunden wird:



Bis zu Beginn dieser Arbeit waren fast ausschließlich Silylborane,  $R_3SiBX_2$  mit  $X = NR_2$  bekannt. Das freie Elektronenpaar des N-Atoms garantiert die geforderte elektronische und sterische Abschirmung.

Auch für den stark elektronegativen Substituenten F können Rückbindungseffekte diskutiert werden, wie sie in den Verbindungen vom Typ  $BX_3$  nachgewiesen sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten - unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden Ergebnisse - folgende Aufgaben einer Lösung zugeführt werden:

1. Erweiterung des Spektrums der Verbindungsklasse der Silyl-, Germyl- und Stannylborane durch Entwicklung neuer Syntheseverfahren und Synthesewege.
2. Studium der chemischen Eigenschaften der B-Si- und B-Sn-Bindung.
3. Einführung neuer, insbesondere elektronenarmer Substituenten am Bor, bis zur Verdrängung der letzten  $NR_2$ -Gruppe hin, d.h. es sollte die Synthese von Trimethylsilylorganylboranen  $(M_3Si)_{3-n}BR_2$  versucht werden oder zumindest deren Auftreten als Zwischenprodukt nachgewiesen werden.
4. Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften der Silyl- und Stannylborane anhand von  $^{11}B$ - und  $^{14}N$ -Kernresonanzdaten.



## II. Darstellung von Silyl- und Stannylboranen



## II. Darstellung von Silyl- und Stannylboranen

### 1. Trimethylsilylborane

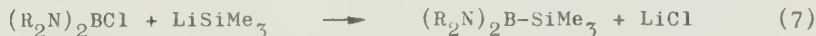
a) Bis(dimethylamino)borchlorid läßt sich mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  im Überschuß mit Na/K - Legierung in ca. 10-12% - Ausbeute nach (6) zu Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)boran umsetzen:



Nebenprodukte sind - aufgrund von Konkurrenzreaktionen -  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$ ,  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  und  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ . Daneben entstehen in kleinen Mengen polymere Bor-Verbindungen. In einigen sind die B-Ketten terminal durch  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen abgesättigt. Unter ihnen konnten die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{B-B}(\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3$  und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-B}(\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3$  isoliert werden. Der hochviskose Destillationsrückstand ließ sich nicht weiter trennen; anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthält er aber höhergliedrige Borpolymere mit  $\text{SiMe}_3$ -Resten. Entgegen allen Erwartungen konnte bei der Koreduktion jedoch kein Bis(silyl)-Boran aufgefunden werden.

Es ist in der ersten Phase der Reaktion - deren Verlauf exotherm ist - auf die langsame Dosierung der flüssigen Na/K-Legierung zu achten; vor allem aber auf die Abwesenheit jeglicher Lösungsmittel, da sie die Ausbeute an Silylboran beträchtlich herabsetzen.

b) Bis(dialkylamino)borchlorid setzt sich bei  $-78^\circ\text{C}$  und in einer Argon-Atmosphäre mit einer  $\text{Me}_3\text{SiLi}$ -Lösung in THF oder n-Hexan gemäß (7) um:



Die Ausbeute an Trimethylsilyl-bis(dialkylamino)boran beträgt  $\sim 80\%$ . Nebenprodukt ist  $\text{Si}_2\text{Me}_6$ , das sich aber vom  $\text{Me}_3\text{SiB}[\text{NMe}_2]_2$  relativ gut abtrennen läßt. Dadurch gelingt

die Darstellung eines Produkts mit  $\sim 90\%$   $\text{Me}_3\text{SiB}[\text{NMe}_2]$ -Gehalt. Die Verunreinigung dürfte auf  $\text{Me}_3\text{SiOB}(\text{NMe}_2)_2$  zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu Umsetzungen von Bis(dialkylamino)borhalogeniden mit Lithiumalkylen werden keine weiteren Produkte, wie das Bis-silyl)-boran aufgefunden. Dies mag seine Ursache in der guten sterischen Abschirmung des Boratoms durch die Trimethylsilyl-Gruppe haben.

c) Dialkylamino-bordichlorid reagiert nach (9) in einer n-Hexan-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  zu Bis(trimethylsilyl)-dialkylaminoboran:



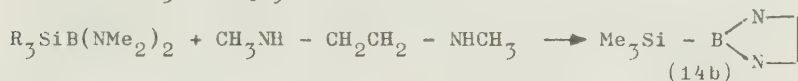
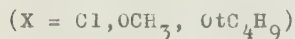
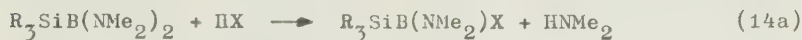
Die Ausbeute beträgt allerdings nur 50-60%. Diese Substitution verläuft schrittweise. Variiert man nämlich das Umsetzungsverhältnis, so läßt sich nach (10) - bei sonst unveränderten Reaktionsbedingungen - Trimethylsilyl(dialkylamino)chlor-boran gewinnen, das somit eine Zwischenstufe der Reaktion nach (9) ist.



d) Die neue Synthese von Silylboranen mit  $\text{LiSiR}_3$  ist auf zahlreiche Chlorborane übertragbar und zwar dann, wenn das Bor-Atom Substituenten mit Donoreigenschaften trägt:



e) Eine ganze Reihe neuer Silylborane wird bei der Umsetzung von Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)-boran mit HCl, Aminen und Alkoholen zugänglich. Man nützt dabei die größere Reaktivität der B-N-Bindung gegenüber der B-Si-Bindung aus:

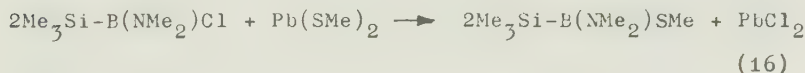


f) Ähnlich glatt verlaufen Synthesen mit  $Me_3Si-B(NMe_2)Cl$ . Lithiumorganyle setzen sich unter LiCl-Abspaltung nach (15):



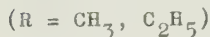
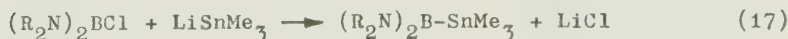
zu Trimethylsilyl-alkyl-dimethylamino-boranen um.

Bei der Reaktion des Trimethylsilyl-dimethylamino-chlorborans mit Bleimethylthiolat bildet sich nach (16) erwartungsgemäß das Trimethylsilyl-dimethylamino-methylthio-boran:



## 2. Stannylborane

Bis(dialkylamino)borchloride setzten sich mit  $Me_3SnLi$  in THF bei 0°C um und lieferten in 65-80 proz. Ausbeute nach (17) Trimethylstannyl-bis(dialkylamino)boran:



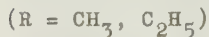
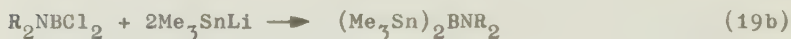
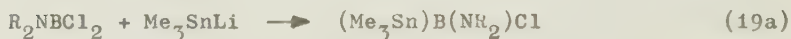
In den meisten Fällen enthielten die  $Me_3SnLi$ -Lösungen noch erhebliche Mengen an  $Sn_2Me_6$ , das bei der Darstellung von

$\text{Me}_3\text{SnLi}$  nach (18a) gemäß (18b) entsteht. Somit ergibt sich bei der Aufarbeitung das Problem der Abtrennung von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  von den Stannylboranen:

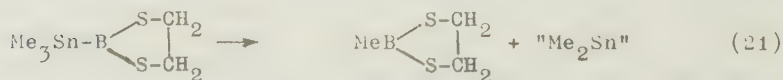
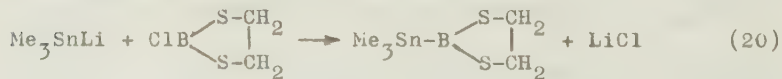


Außerdem wurde festgestellt, daß trübe  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Lösungen (Li-Metall!) bei der Umsetzung mit  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$  zu erheblichen Mengen von  $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$  und  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$  führten. Das Arbeiten mit klaren, Li-freien  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Lösungen erbrachte eine deutliche Ausbeuteerhöhung an Stannylboran.

In Analogie zu (17) erhält man ausgehend von Dialkylaminobordichlorid und  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  in THF bei  $0^\circ$  bzw.  $-78^\circ\text{C}$  gemäß (20a) und (20b):



Trimethylzinn-dialkylamino-borchlorid und Bis(trimethylstannyl)dialkylaminoboran. Die Reaktion (19b) war zwar reproduzierbar, doch es gelang nicht, die Verbindung zu isolieren und analytisch zu fassen. Bei einigen Umsetzungen von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  mit Chlorboranen bildeten sich zunächst offenbar die erwarteten Stannylborane, die sich allerdings bei erhöhter Temperatur zersetzten. So wurde etwa an Stelle des B-Trimethylstannyldithioborolans das B-Methyldithioborolan isoliert:

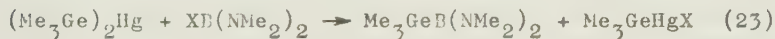


### 3. Germylborane <sup>44)</sup>

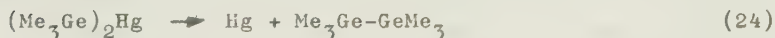
Die Koreduktion von  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  mit K/Na-Legierung in n-Hexan (22) führte zwar zu nachweisbaren Mengen von  $\text{Me}_3\text{Ge-B}(\text{NMe}_2)_2$ , jedoch ist diese Methode nicht als Bildungsweg für das Germylboran anzusehen, da es nicht nur in sehr geringer Ausbeute (2-3%) sondern auch nur mit unbefriedigendem Reinheitsgrad anfällt.



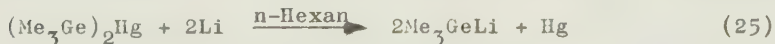
Der Weg zu Germylboranen über die Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$  mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{J}$ ) blieb verschlossen. Offenbar reagiert die  $\text{GeHg}$ -Verbindung bevorzugt radikalisch ab, so daß die polare Reaktion



nicht zum Zuge kommt, denn unter den Reaktionsbedingungen erfolgt nur die Zersetzung des Bis(trimethylgermyl)quecksilbers:



Ein Zugang zu den Trimethylgermylboranen in Analogie zu den Trimethylsilylderivaten scheint aber möglich, da sich  $\text{Hg}(\text{GeMe}_3)_2$  nach (25) in n-Hexan zum Trimethylgermyllithium umsetzen läßt.



In Vorversuchen erhielten wir in Analogie zur Darstellung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  eine Reaktionslösung, die bei der Hydrolyse und anschließender Titration mit  $\text{H}^+$  eine Konzentration von 0,25 mmol/ml  $\text{Me}_3\text{GeLi}$  ergab und mit Chlorboranen Umsetzung unter Niederschlagsbildung von  $\text{LiCl}$  erfolgt.

#### 4. Physikalische Eigenschaften der Silyl- und Stannylborane

Alle untersuchten und erstmals dargestellten Trimethylsilyl- und Trimethylstannylborane sind bei Raumtemperatur flüssig. In ihrem Geruch gleichen sie den entsprechenden Silyl- bzw. Stannylorganylen. Charakteristisch für die Trimethylsilylborane ist ihre leichte Entzündbarkeit an der Luft, für die Stannylborane, daß sie heftige Kopfschmerzen verursachen und vermutlich sehr giftig sind. Beide Verbindungsklassen lösen sich sowohl in polaren als auch unpolaren inerten organischen Lösungsmitteln außerordentlich gut und hydrolysieren an der Luft innerhalb kurzer Zeit unter Bildung von weißen, festen Produkten. Die Siedepunkte der dargestellten Silylborane sind den Versuchen 1 - 24 zu entnehmen.

Wie Silylborane sind auch die hier untersuchten Stannylborane thermisch stabil, sofern sie über zwei  $R_2N$ -Gruppen am Boratom verfügen. Sie lassen sich gut destillieren, wobei die Cl-haltigen Stannylborane sehr leicht zur Zersetzung neigen. Diese Zersetzung ist a) auf eine Alkylierung des Bors über einen Methyl-Halogen-Austausch oder b) auf eine Disproportionierung in Dizinn und Dibor-Verbindungen als Folge der erhöhten Lewis-Acidität von  $Me_3Sn-B(Cl)(NR_2)$  verglichen mit  $Me_3Sn-B(NR_2)_2$  zurückzuführen.

Außerdem ist bekannt, daß Borhalogenide mit Alkylstannanen zu Alkylborhalogeniden reagieren <sup>10)</sup>.

Tabelle 1: Physikalische Konstanten einiger Trimethylstannylborane

| Verbindung                                                               | Siedepunkt °C/Torr | Dichte    |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|
| $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$                                                      | 50-51              | 1,22/25°C |
| $Me_3Sn-B(NAt_2)_2$                                                      | 60                 | 1,15/25°C |
| $Me_3Sn-B(NMe_2)Cl$                                                      | 42                 |           |
| $Me_3Sn-B(NAt_2)Cl$                                                      | 45-46              |           |
| $(Me_3Sn)_2BNAt_2^*$                                                     |                    |           |
| $Me_3Sn-B(NMe_2)_tBu^*$                                                  |                    |           |
| $Me_3Sn-B\begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}^*$ |                    |           |

\*) Diese Verbindungen zersetzen sich bei der Destillation

### III. Reaktionen des $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$

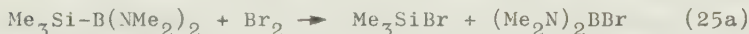


### III. Reaktionen des $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$

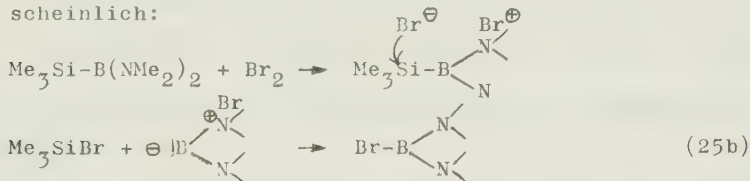
Bei der Umsetzung von Silyl-bis(amino)boranen mit Brom sollte die relative Reaktivität der B-Si-Bindung gegenüber der B-N-Bindung ermittelt werden. Aus dem Reaktionsverlauf erhoffte man sich einen ersten Hinweis hinsichtlich der Natur der B-Si-Bindung.

#### 1. Umsetzung mit Brom

Die Bromierung des Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)-borans führt - namentlich in  $\text{CCl}_4$  - zur Öffnung der B-Si-Bindung nach Gleichung (25) :



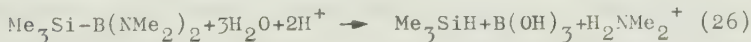
Folgender Reaktionsmechanismus erscheint uns wahrscheinlich:



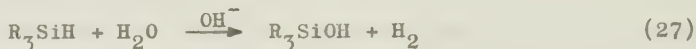
#### 2. Hydrolyse

Aminoborane sind hydrolyselabil. Wird das B-Atom jedoch hinreichend sterisch abgeschirmt - wie dies etwa bei  $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  der Fall ist - dann wächst die hydrolytische Stabilität beträchtlich. In saurem Medium werden aber auch sie sehr rasch hydrolysiert, da nun der Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  über die konjugierte Säure abläuft, wodurch dem nucleophilen Angriff am Lewis-aciden Zentrum energetische Hilfestellung gegeben wird.  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)_2$  zählt zu den sterisch anspruchsvollen Aminoborane.

Seine Hydrolyse im sauren Medium verläuft - bei Überschuß von Wasser - nach :

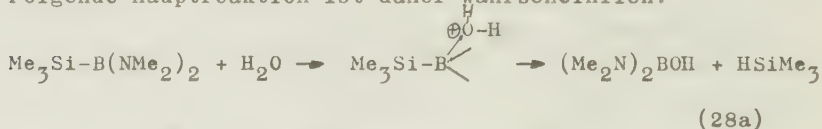


Im Gegensatz dazu wird bei der alkalischen Hydrolyse <sup>5)</sup> Wasserstoff frei, da Silane bekanntlich Base-labil sind und gemäß (27) H<sub>2</sub> liefern:

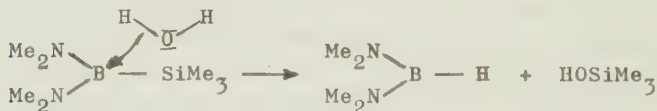


Bei der Umsetzung von 10 mmol Me<sub>3</sub>SiB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit 10 mmol H<sub>2</sub>O in THF bzw. Diäthyläther bildete sich unter Amin-entwicklung ein weißer Festkörper (0,5 g). In der Reaktionslösung konnten mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie Si-H und auch B-H - Banden bei 2125 cm<sup>-1</sup> bzw. 2452 cm<sup>-1</sup> festgestellt werden. Außerdem zeigte sich nach erfolgter Umsetzung im B-Kernresonanzspektrum ein breites Haupt-signal bei -35,7 ppm, ein wesentlich kleineres bei etwa -30 ppm (Me<sub>3</sub>SiB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; -36,1 ppm), was eine unvollständige Umsetzung des Me<sub>3</sub>SiB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit dem H<sub>2</sub>O nahelegte.

Folgende Hauptreaktion ist daher wahrscheinlich:



Die Anwesenheit von B-H-Bindungen deutet außerdem auf eine - allerdings untergeordnete - Reaktion nach (28a) hin:



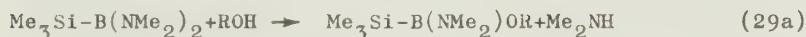
wobei das HOSiMe<sub>3</sub> unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O zum Me<sub>3</sub>Si-O-SiMe<sub>3</sub> weiterreagieren kann.

Bei erst teilweise erfolgter Zugabe von H<sub>2</sub>O zur Me<sub>3</sub>Si-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lösung in THF, ließ sich neben dem Haupt-signal (-36,8 ppm) ein kleineres (2:1) bei -21,0 ppm feststellen, das bei vollständiger H<sub>2</sub>O-Zugabe verschwand. Das Entstehen von Zwischenprodukten - etwa Me<sub>3</sub>Si-B(OH)(NMe<sub>2</sub>) oder Me<sub>3</sub>SiB(OH)<sub>2</sub> - ist daher nicht ganz auszuschließen.

Der abgefrittete weiße Festkörper zeigte ein uneinheitliches C:H:N:B Verhältnis (4,16 : 1,45 : 1 : 2,36) was eine Interpretation sehr schwierig machte. Die B-Analyse deutet auf die Anwesenheit von  $B(OH)_3$  im Gemisch mit einer N und O haltigen Substanz hin, die sich in  $H_2O$  ( $\delta^{11}B$ : -13,6 ppm, Lit.<sup>16</sup>): -13,5) bei geringer  $Me_2NH$ -Entwicklung zu  $B(OH)_3$  umsetzte.

### 3. Alkoholyse

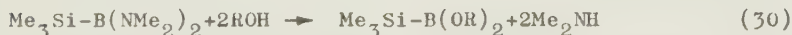
Alkohole öffnen die B-N-Bindung des Silylborans  $Me_3SiB(NMe_2)_2$  unter Erhaltung der B-Si Bindung:



Methylalkohol erwies sich dabei als weitaus reaktiver als tert. Butylalkohol. Bei der Destillation disproportionierten die zunächst erhaltenen Produkte gemäß (29b)



Die Attacke eines 2. Mols Alkohol erfolgt ebenfalls an der B-N-Bindung:



Bei der Umsetzung von 2 Mol Methylalkohol mit 1 Mol des Silylborans entstand allerdings neben  $Me_3Si-B(OMe)_2$  bereits  $B(OMe)_3$ . Hingegen führte die Solvolyse mit tert.-Butylalkohol erst im Molverhältnis 1:3 zur langsamen Öffnung der Bor-Silizium-Bindung nach Gleichung (31):

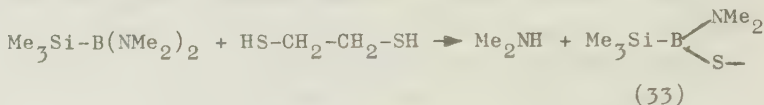


Nach 8 stdg. Reaktion liegen noch beträchtliche Mengen  $Me_3Si-B(O^tBu)_2$  neben wenig  $B(O^tBu)_3$  vor (gemäß  $^1H$ -nmr und  $^{11}B$ -nmr); die vollständige Spaltung der B-Si-Bindung wurde deshalb durch Erhitzen unterstützt.

Glykol öffnet rasch beide BN-Bindungen und liefert unter Ringschluß glatt B-Trimethylsilyl-dioxaborolan (32):



Im Gegensatz dazu greift Dithioglykol nur eine BN-Bindung an und reagiert gemäß:

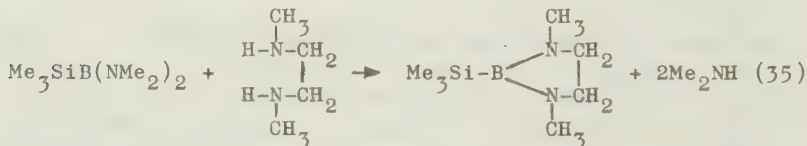


#### 4. Aminolyse

In einer dreiwöchigen Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit Ammoniak reagieren rund 45% der B-Si-Bindung unter Wasserstoffentwicklung <sup>3)</sup> ab. Primäre und sekundäre Amine greifen  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  relativ schnell unter Umaminierung an. So erhielt bereits Höllerer <sup>3)</sup> mit Anilin auf diesem Weg Trimethylsilyl-bis(anilino)boran:



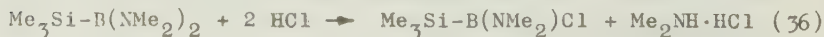
In Analogie dazu führte N,N'-Dimethyl-äthylendiamin nach Gleichung (35):



zum 2-Trimethylsilyl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin.

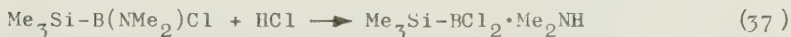
#### 5. Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Der Angriff von HCl auf  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)_2$  erfolgt erwartungsgemäß an der B-N-Bindung. Er vollzieht sich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus:



wobei überschüssiges HCl an die B-N-Bindung des entstehenden  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  addiert wird. Das Abblocken der Elektronenlücke am Bor hindert eine weitere Substitution derselben

unter Bildung eines salzartigen Festkörpers; die Reaktion bleibt auf der Amin-Boran-Stufe stehen.



Freies Trimethylsilyldichlorboran ist ja nicht darstellbar.

## 6. Oxidation mit Sauerstoff

Die Silylborane erwiesen sich als sauerstoffempfindlich. Ein eindeutiger Reaktionsverlauf war aber im Gegensatz zur Oxidation des Stannylborans (Seite 41) nicht zu beobachten. Neben unumgesetztem  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2\text{)}_2$  stellte man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts wenig  $\text{B(NMe}_2\text{)}_3$  ( $\delta^{11}\text{B}$  -27,5 ppm) fest, ein Boroxol,  $(\text{Me}_2\text{N-BO})_3$ <sup>16)</sup>, konnte jedoch nicht isoliert werden, obgleich ein breites  $^{11}\text{B}$ -Signal (-18 bis -22 ppm; (Lit.: -21,2 ppm<sup>16)</sup>) auf sein Vorliegen wies. Das zweitintensivste Signal bei -33.1 ppm dürfte vom "Einschiebungsprodukt"  $\text{Me}_3\text{SiOB(NMe}_2\text{)}_2$  herrühren. Eine Absicherung der Oxydationsprodukte durch Isolierung war nicht möglich.

## 7. Oxidation mit Schwefel

Schwefelpulver reagiert mit  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2\text{)}_2$  schwach exotherm. Als Reaktionsprodukte wurden  $\text{B(NMe}_2\text{)}_3$ ,  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$  (im Gemisch mit  $\text{B(NMe}_2\text{)}_3$ ) und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_3$  erhalten bzw. nachgewiesen. Das beobachtete Umsetzungsverhältnis wird gut durch die Gleichung (38) beschrieben :

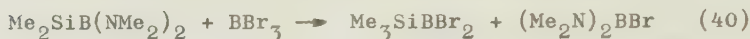
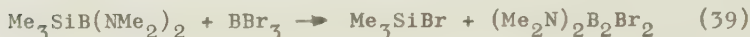


Vermutlich verläuft die Gesamtumsetzung in erster Stufe über die einfache Einschiebungsreaktion.

# 8. Spaltungsreaktionen der Silylborane mit BBr<sub>3</sub>

## a) Me<sub>3</sub>Si.B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit BBr<sub>3</sub>

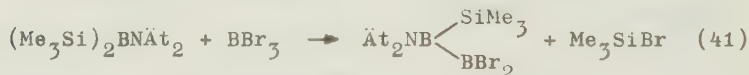
Die Reaktion des Silylborans mit BBr<sub>3</sub> nahmen wir in der Erwartung einer eindeutigen Spaltung der B-Si-Bindung nach Gl. (39) oder (40) vor:



Anhand der <sup>11</sup>B-kernresonanz konnte jedoch nur (Me<sub>2</sub>N)BBr<sub>2</sub> (Hauptmenge der B-haltigen Substanz) mit seinem <sup>11</sup>B-Signal bei -26,3 ppm (Lit.: -25,7 ppm<sup>16</sup>) sowie sein Dimeres, [(Me<sub>2</sub>N)BBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, bei -7,3 ppm (Lit.: -6,1 ppm<sup>16</sup>) nachgewiesen werden. Ein eindeutiger, erkennbarer Reaktionsverlauf findet demnach nicht statt, zumal eine Reihe weiterer Borspezies unidentifiziert blieb.

## b) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>BNAt<sub>2</sub> mit BBr<sub>3</sub>

Der wahrscheinlichste Reaktionsverlauf der Spaltung des Bissilylborans mit BBr<sub>3</sub> schien uns durch Gl. (41) als Primärreaktion gegeben:



Die Beweisführung war jedoch auch in diesem Falle nicht möglich, da eindeutiger Nachweis nur für die Verbindung At<sub>2</sub>NBBr<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B: -26,1 ppm, Lit.: -25,7 ppm<sup>16</sup>) gelang. Das zweite <sup>11</sup>B-Signal bei -38,6 ppm kann von der Lage her sowohl (At<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, BBr<sub>3</sub> oder (Me<sub>3</sub>Si)B(Nat<sub>2</sub>)Br zugeordnet werden.

(<sup>11</sup>B von BBr<sub>3</sub>: -59,4<sup>16</sup>), <sup>11</sup>B von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: -37,5 ppm<sup>16</sup>).

IV. Zur Chemie des  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NR}_2)_2$

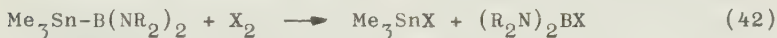


#### IV. Zur Chemie der Trimethylstannyl-bis(-dialkylamino)-borane

In den Trimethylstannyl-bis(dialkylamino)boranen treten zwei Gruppierungen in reaktive Konkurrenz: die B-Sn- und die B-N-Bindung. Verglichen damit sollte die Reaktivität der Sn-C-Bindung zurückstehen. Stark elektrophile Agenzien sollten die B-N-Bindung, nucleophile Agenzien hingegen die B-Sn-Bindung bevorzugen, wobei im Vergleich zur BSi-Bindung die BSn-Bindung reaktiver sein sollte.

##### 1) Umsetzung mit Halogenen

Mit Chlor (in  $\text{CCl}_4$ ), Brom (in Diäthyläther) und Jod (in Diäthyläther) reagiert  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NR}_2)_2$  exotherm und glatt gemäß (42) unter Öffnung der Zinn-Bor-Bindung.



$\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}, \text{J}; \text{R:CH}_3$

Die Reaktionsprodukte belegen das Vorliegen einer B-Sn-Bindung in den Stannylboranen. Die vor und unmittelbar nach der jeweiligen Reaktion aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bestätigen den präparativen Befund. Für die Spaltprodukte  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$  und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BJ}$  wurden  $^{11}\text{B}$ -Signale bei -28,0 (-27,9) ppm, -28,0 (-27,6) ppm und -25,5 (-25,0) ppm in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten <sup>16)</sup> gefunden.

##### 2) Umsetzung mit Wasserstoff

Die hydrierende Spaltung der B-Sn-Bindung in  $\text{Me}_3\text{-Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit molekularem Wasserstoff mußte selbst bei hohem Druck thermisch unterstützt werden, da sich bei Zimmertemperatur und 55 atü auch nach mehreren Tagen eine zu geringe Umsetzung ergab. Dies belegten die in Abständen von mehreren Tagen aufgenommenen I<sub>k</sub>-Kontrollspektren, denn auf Grund der Banden bei  $2340 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{B-H}}$ ) und  $1840 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Sn-H}}$ ) war nur eine unwesentliche Umsetzung nach (43) zu erkennen:

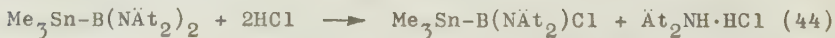


Bei höherem Druck und höherer Temperatur konnte jedoch in 24 Std. eine 25 proz. Reaktion erzwungen werden. Reaktion (43) bedarf also einer hinreichenden Aktivierung. Aber selbst unter den günstigeren Bedingungen läuft sie nur langsam ab. Dieser Befund ist in Anbetracht der Tatsache, daß Wasserstoff in Abwesenheit von Übergangsmetall-Verbindungen einer beträchtlichen Aktivierungsenergie bedarf, nicht ungewöhnlich. Verglichen mit  $B_2Cl_4$ , das bereits bei  $-80^\circ C$  von  $H_2$  hydriert wird und  $B_2(NMe_2)_4$ , das auch bei  $120^\circ C/150$  atü mit  $H_2$  nicht reagiert, nimmt das Stannylboran eine Mittelstellung ein.

### 3) Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Chlorwasserstoff reagiert mit Aminoboranen unter Addition an die BN-Bindung unter deren Spaltung. Hermannsdörfer<sup>6)</sup> hatte bereits festgestellt, daß verschiedene Produkte bei der Einwirkung von HCl auf  $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$  entstehen, ohne sie jedoch hinreichend zu charakterisieren.

Läßt man 2 Äquivalente HCl bei Temperaturen um  $-30^\circ C$  auf  $Me_3Sn-B(NAt_2)_2$  einwirken, so entsteht unter Abspaltung von  $[At_2NH_2]Cl$  das Stannylboran  $Me_3Sn-B(NAt_2)Cl$  nach Gleichung (44):



als instabile, sich leicht zersetzende Flüssigkeit. Analog verhält sich auch  $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$ , was eine Überprüfung bestätigte.

Der Angriff von HCl auf die B-N-Bindung vollzieht sich wahrscheinlich nach einem Addition-Eliminierungsmechanismus, wie er etwa für die Reaktion von  $(Me_2N)_2B-Mn(CO)_5$  mit 2 HCl beschrieben<sup>20)</sup> und auch für die Reaktion von  $Me_3Si-B(NMe_2)_2$  mit 2 Mol HCl aufgefunden wurde. Mit einem weiteren Mol HCl bildet das zunächst entstandene  $Me_3Sn-B(NAt_2)Cl$  das Addukt  $Me_3Sn-BCl_2 \cdot HNR_2$ , mit 2 Mol HCl jedoch nach Gleichung (45) das Salz  $[At_2NH_2]Cl_3B-SnMe_3$



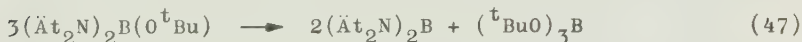
Im Unterschied zum  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ , welches mit 5 Mol  $\text{HCl}$  zu  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{BCl}_3$  und 2  $\text{R}_2\text{NH}_2$   $\text{Cl}$  unter Spaltung der Metall-Bor-Bindung reagiert <sup>20)</sup>, ist das  $[\text{R}_2\text{NH}_2][\text{Me}_3\text{Sn-BCl}_3]$  beständig gegen weiteren  $\text{HCl}$ -Angriff.

Das Trimethylstannyl-trichloroboranat-Ion kann man als Addukt von  $\text{BCl}_3$  an die Base  $\text{SnMe}_3^-$  auffassen. Ihm ist das Ion  $\text{Cl}_3\text{BSnCl}_3^-$  zur Seite zu stellen, das erstmals von D.F.Shriver et al. dargestellt worden war <sup>21)</sup>. Die chemische Verschiebung für das  $\text{Me}_3\text{Sn-BCl}_3^-$ -Ion wurde in Dimethylformamid-Lösung zu  $\delta^{11}\text{B}:-2,2$  ppm bestimmt. Die Vierbindigkeit des Bors ist damit zweifelsfrei nachgewiesen, zumal das Salz aus der Lösung wieder gefällt werden kann. N- oder O-Koordination von  $\text{BCl}_3$  erbringt bestenfalls eine Abschirmung des Bors bis zu -6 ppm.

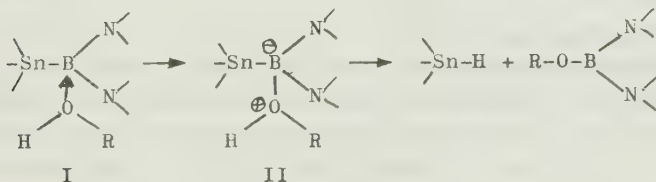
#### 4) Umsetzung mit Alkoholen

Im Vergleich zu  $\text{HCl}$  sind Alkohole schwächere Säuren aber bessere Nucleophile. Somit sollte Angriff auf die B-Sn-Bindung im Vergleich zur Reaktion mit der Bindung begünstigt werden.

1 Äquivalent tert.-Butylalkohol reagiert mit der Verbindung  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{N}^+\text{At}_2)_2$  unter Lösung der B-Sn-Bindung nach Gleichung (46) und (47) zu Trimethylstannan, Tris(diäthylamino)boran und Tris(tert.butoxy)boran:



Dabei muß zunächst ein nucleophiler Angriff des Alkohols am Boratom erfolgen, wobei es zur Lösung der B-Sn-Bindung kommt:



Negativierung am B macht  $\text{Me}_3\text{Sn}$  zur anionischen Abgangsgruppe.

Das primär entstehende Bis(diäthylamino)butoxy-boran zerfällt in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Kronawitter <sup>22)</sup> nach (47).

Da Alkohole leicht unter Amineliminierung mit den Aminoboranen reagieren, findet bei der Umsetzung von 3 Äquivalenten ROH ( $R = CH_3, C_2H_5$  und  $t.-C_4H_9$ ) mit dem Stannylboran ein Reaktionsablauf nach (48) statt:



Die Reaktionen waren sowohl IR- als auch  $^{11}B$ - und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch zu verfolgen; dabei ließen sich keine anderen als die hier aufgeführten Verbindungen erkennen.

#### 5) Umsetzung mit Sauerstoff

Die Trimethylstannylborane sind im Gegensatz zu den Aminoboranen sauerstoffempfindlich. Die Reaktionsprodukte von  $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$  mit Sauerstoff in Diäthyläther, die sich in einer exothermen Reaktion bilden, sind  $Me_6Sn_2O$ ,  $B(NMe_2)_3$  und Dimethylaminoboroxol  $(Me_2NBO)_3$ . Der Gesamtreaktionsverlauf entspricht Gleichung (49):

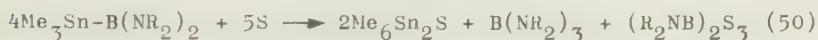


Für  $(Me_2NBO)_3$  wurde  $\delta^{11}B$  zu  $-21,2 \pm 0,3$  ppm ermittelt. Das Protonenkernresonanzspektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein einziges Signal für die  $Me_2N$ -Protonen. Das IR-Spektrum und das  $^1H$ -NMR-Spektrum belegen das Vorliegen von  $Me_6Sn_2O$ , während die C-Analysen besser für  $Me_6Sn_2$  entsprechen. Nach Hermannsdörfer <sup>8)</sup> soll sich bei der Oxidation  $Me_3SnNMe_2$  neben Boroxol bilden. Ein Trimethylstannyltrimethylamin ließ sich jedoch unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisen.

#### 6) Umsetzung mit Schwefel

Die Sauerstoffoxydation von  $Me_3SnB(NMe_2)_2$  legt nahe, daß auch Schwefel -gefördert durch die Basizität der Aminoborane, die B-Sn-Bindung attackieren würde. Nach Hermannsdörfer <sup>8)</sup> sollten  $Me_3SnNMe_2$  und  $(Me_2NB-S)_3$  die Reaktions-

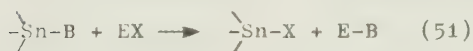
produkte sein. Allerdings zeigte sich bald, daß diese Angaben nicht reproduzierbar waren. Es entstehen vielmehr die Produkte der Gleichung (50):



Die Stöchiometrie der Reaktion läßt die Bildung von  $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$  ebenso nicht zu, wie die größere Stabilität des  $\text{B}_2\text{S}_3$ -Fünfrings - gegenüber dem  $\text{B}_3\text{S}_3$ -Sechsring - die Bildung des Fünfrings nahelegt. Die C/H-analytische Charakterisierung von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2\text{S}$  entspricht besser einem  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ , da C- und H-Werte - mutmaßlich wegen Flüchtigkeitsverlusten - zu hoch ausfielen. Die PMR-spektroskopische Untersuchung und die Ausbeute belegen aber eindeutig das Thiadistannan. ( $^1\text{H}$ : -0,4 ppm geg. i TMS,  $J_{119\text{SnCH}}$  : 56,5 Hz,  $J_{117\text{SnCH}}$  : 53,5 Hz <sup>40)</sup>)

#### 7) Umsetzung mit $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BF}$ , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und $\text{Me}_3\text{SiCl}$

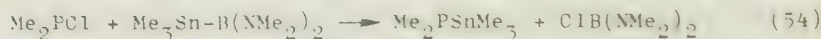
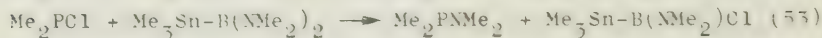
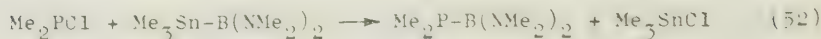
Die Polarität der B-Sn-Bindung sollte es erlauben, die Bis(dimethylamino)borylgruppe auf andere Elemente zu übertragen. Ein nucleophiler Angriff von X am Sn könnte gemäß (51) zur Lösung der B-Sn-Bindung führen:



Die Einwirkung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  auf  $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BF}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ , oder  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  lieferte jedoch keine B-B- oder gar B-Si-Bindungen. Nur mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  zeigt sich in geringem Maße Anzeichen einer Umsetzung, wobei allerdings kein Reaktionsprodukt isolierbar war. Soweit man auf Grund der bisherigen Erfahrungen urteilen kann, sollten die Umsetzungen thermodynamisch möglich sein. Die Einwirkung von  $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BF}$  auf  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  wurde bei 100°C durchgeführt. Nach 7 Stunden war noch keine Umsetzung erkennbar. Hingegen löste  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  einen nicht unbeträchtlichen Ligandenaustausch aus, wobei sich im Reaktionsgemisch  $\text{B}(\text{NAt}_2)_3$  anreicherte.

# 8) Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{PCl}$ und $\text{Me}_4\text{P}_2$

Bei der Einwirkung von  $\text{Me}_2\text{PCl}$  auf  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  waren folgende Reaktionen zu erwarten:

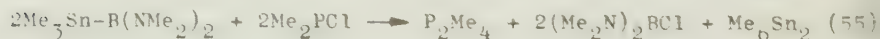


Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des 1:1-Reaktionsgemisches zeigt eine sehr unübersichtliche Reaktion an, mit Signalen bei -22,4, -27,1, -38,8 und -40,5 ppm (Dublett). Diese Signallreihe geht letztlich in ein einziges bei -27,6 ppm über. In diesem Fall liegt dann auch nur mehr ein einziges  $^{31}\text{P}$ -Signal bei +59,3 ppm vor. Erstere dürfte  $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ , letztere  $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$  ( $^{46})$  (+59 ppm) zuzuordnen sein.

Das PMR-Spektrum der "Kurzzeitreaktion" ist äußerst kompliziert. Folgende Zuordnung der Signale ist vertretbar:

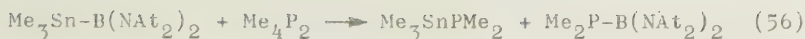


Dieses Gemisch reagiert nun weiter, wobei laut Auskunft von  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum  $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$  und  $\text{P}_2\text{Me}_4$  gebildet werden, d.h. es erfolgt insgesamt eine Reaktion nach (55):



Es erfolgt also eine Redoxreaktion. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Spaltung der P-P-Bindung des Tetramethyldiphosphins mit  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  im Sinne der Gleichung (56) zum Aufbau einer B-P-Bindung zu nützen:

\* ) s.diese Arbeit



Es baut sich jedoch im Verlauf von 6 Wochen im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum ein bei -28 ppm liegendes Hauptsignal auf, das von  $(\text{At}_2\text{N})_3\text{B}$  herrührt. Im PMR-Spektrum erkennt man nach 14 Tagen 2  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Verbindungen, die allerdings keiner Sn-P-Verbindung zuzuordnen sind; vielmehr entsprechen sie  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  und  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  (Molverhältnis 0,7 : 1)

#### 9) Thermische Stabilität

Die beiden untersuchten Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  und  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  erwiesen sich auch bei höherer Temperatur als ziemlich beständig. Durch Einführung von  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen am Stickstoff wird die Stabilität etwa um den Faktor 3 erhöht. Hieraus folgt, daß die sterischen Verhältnisse die Zersetzungsgeschwindigkeit beeinflussen. Die PMR-Spektren belegen mit dem neuen Signal bei -0,1 ppm (i TMS), daß das Zersetzungsprodukt Hexamethyldistannan ist.

Ein nach 7-tägiger Pyrolyse bei  $120^\circ\text{C}$  zersetztes  $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NAt}_2)_2$  belegt mit einem Signal bei  $\delta^{11}\text{B}; -33$  ppm, außerdem das Auftreten von  $\text{B}_2(\text{NAt}_2)_4$ , eine Schulter bei -28 ppm das Entstehen von  $\text{B}(\text{NAt}_2)_3$ . Somit ist durch spektroskopische Methoden eine Zersetzung nach (57) gesichert:



$\text{Me}_3\text{Sn}$ . und  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}$ . sollten als H-Fänger wirken, weshalb die Annahme gemacht werden kann, daß der Zerfall wahrscheinlich nicht radikalisch verläuft.

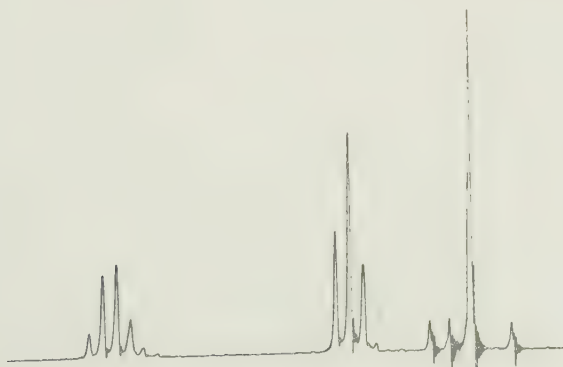


Abb.1: Thermolyse  
von  $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NAt}_2)_2$



## V. Präparativer Teil



## V. Präparativer Teil

### 1. Allgemeines zur Arbeitstechnik

Die Hydrolyseempfindlichkeit und die leichte Oxydierbarkeit der meisten Verbindungen erforderte das Arbeiten in einer trockenen Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre. Nachgereinigter Stickstoff wurde über einen Trockenturm mit Fe/Cu-Katalysator geleitet und anschließend über  $\text{CaCl}_2$ , KOH und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Bei Arbeiten in einer Argonatmosphäre ( $\text{LiSiMe}_3$ -Darstellung und Umsetzungen!!) unterzog man das vorgereinigte Argongas dem gleichen Deoxygenierungs- und Trocknungsverfahren.

### 2. Analysenmethoden

a) Bor: Einwaagen von 100-300 mg Substanz wurden mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgeschlossen, mit NaOH bis pH 7 neutralisiert und nach der Zugabe von Mannit auf den gleichen pH-Wert potentiometrisch mit karbonatfreier n/10 NaOH titriert.

b) Chlorid und Bromid wurden nach Vohlhard oder potentiographisch mit einem Titrierautomaten der Fa. HILLERKUS bestimmt. Hierfür waren nur Einwaagen unter 100 mg erforderlich.

c) Elementaranalysen auf C, H und N wurden durch Verbrennung nach den thermischen Verfahren im Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt.

d) Molekulargewichte bestimmte man in Reinstbenzol kryoskopisch nach Beckmann. Einwaagen: 200 bis 300 mg.

### 3. Spektroskopische Methoden

$^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren wurden mit einem HA 60 der Firma VARIAN aufgenommen. Die Messungen erfolgten gegen i TMS als Standard.

$^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren zeichnete ein HA 100 Kernresonanzspektrometer der Firma VARIAN auf.

IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer Nr. 325 oder 21 registriert. Zur Aufnahme von Massenspektren stand ein VARIAN CH 7-Gerät zur Verfügung.

#### 4. Präparate und Versuche

- a. Tetramethylzinn <sup>23)</sup>: In einer Schmelze von 5,85 Mol  $\text{NaAlCl}_4$  wurden bei  $170^\circ\text{C}$  455 g  $\text{NaCl}$  (7,8 Mol) gelöst, danach 210 g Aluminiumpulver (7,8 Mol) suspendiert und anschließend 590 g  $\text{CH}_3\text{Cl}$  eingeleitet. Hierbei bilden sich  $\text{NaAlCl}_2(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{NaAlCl}_3\text{CH}_3$ . Die entstandenen Methylchloroaluminat methylieren  $\text{SnCl}_4$ . Beim langsamen Zutropfen von 250 ml  $\text{SnCl}_4$  zur Schmelze destillierte bis zu 75 % der berechneten Menge  $\text{SnMe}_4$  heraus. Redestillation liefert reines  $\text{SnMe}_4$  vom Sdp.  $76-77^\circ\text{C}/720$  Torr.
- b. Trimethylchlorstannan: <sup>24)</sup>: In 6-8 stündiger Reaktion komproportioniert man 3 Mol  $\text{SnMe}_4$  mit 1 Mol  $\text{SnCl}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 95%, Smp.  $42^\circ\text{C}$ , Sdp.  $46^\circ/10$  Torr.
- c. Trimethylstannyllithium <sup>25)</sup>: Zu 7 g Li-Spänen (oder Li-Pulver) tropfte man unter kräftigem Rühren und unter Argon 0,4 Mol  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 250 ml THF. Nach 6-8 stündiger Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  entstand eine schmutzig-grüne Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ . Die Gehaltsbestimmung der Lösung erfolgte durch Hydrolyse und Titration des gebildeten  $\text{LiOH}$  ( $\text{Me}_3\text{SnLi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_3\text{SnH} + \text{LiOH}$ ).
- d. Tris(dimethylamino)boran <sup>26)</sup>: In einen Überschuß von Dimethylamin in Diäthyläther leitete man unter Kühlen mit einem  $-78^\circ\text{C}$ -Bad und unter heftigem Rühren  $\text{BCl}_3$  ein. Neben unlöslichem  $\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$  entstand lösliches  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ .  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$  hatte einen Siedepunkt von  $146^\circ/760$  Torr und  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{B}$  von  $90-92^\circ/12$  Torr. Die Ausbeuten beliefen sich auf über 80% der berechneten Mengen.
- e.  $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$  <sup>27)</sup>: Durch Komproportionierung von  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$  mit  $\text{BCl}_3$  in Diäthyläther bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$ . Die destillative Aufarbeitung liefert  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ , Sdp.  $41^\circ/11$  Torr bzw.  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$ , Sdp.  $48^\circ/1$  Torr.
- f.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  stand als Spende der Bayerwerke Leverkusen zur Verfügung. Zur Reinigung fraktionierte man das Rohprodukt: Sdp.  $57^\circ\text{C}/740$  Torr.
- g.  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  wurde uns von Herrn Dipl.-Chem.G.Fischer zur Verfügung gestellt. Es wurde durch Komproportionierung von  $\text{Me}_4\text{Ge}$

und  $\text{GeCl}_4$  im Bombenrohr bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  hergestellt.

h.  $\text{At}_2\text{NBCl}_{2-}^{28}$ ): Durch Komproportionierung von  $\text{B}(\text{NAt}_2)_3$  mit  $\text{BCl}_3$  im Molverhältnis 1:2 in Diäthyläther bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $-60^\circ\text{C}$ . Bei der Destillation ergab sich eine Ausbeute von rund 90%. Sdp.  $72^\circ\text{C}/14$  Torr.

i.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^{29}$ ): In einem Breithalskolben mit Rührer und  $\text{CO}_2$ -Rückflußkühler wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  42,5 g (2,5 Mol) Ammoniak vorgelegt und 108,6 g (1 Mol) frisch destilliertes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  unter kräftigem Rühren im Verlauf von 2 Stdn. zuge- tropft. Die Reaktion verlief stark exotherm unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Nach Beendigung der Reaktion ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und vertrieb überschüssiges Ammoniak im Wasserbad. Am Ölpumpenvakuum kondensierte man das erhaltene Produkt (Ausb. 80,6 g oder 0,5 Mol, das sind 100% d.Th.) in eine Falle und vor der Weiterum- setzung dann noch einmal um.

Sdp.  $121^\circ\text{C}/740$  Torr, Lit.:  $124/760$  Torr

j.  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ : Zu 80,6 g (0,5 Mol) Hexamethyldisilazan tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 125,5 g (0,5 Mol) Bortribromid im Verlauf von ca. 60 Min. zu. Es bildeten sich festes  $\text{B}, \text{B}' \cdot \text{B}''$ -Tribrom-borazol und  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ . Letzteres wurde an der Ölpumpe zunächst in eine Falle abkon- densiert und anschließend einer Destillation unterworfen. Ausbeute 136 g (89% d.Th.) Sdp.  $78^\circ\text{C}/745$  Torr.

k. B-Chlordithiaborolan <sup>30)</sup>: In einen Zweihalskolben, der mit einem Trockeneiskühler versehen war, legte man unter Küh- lung auf  $-78^\circ\text{C}$  32,1 g (0,275 Mol) Bortrichlorid vor. 26 g (0,26 Mol) Athan-1.2-dithiodiol löste man in 200 ml Diäthyl- äther und tropfte die Lösung innerhalb von 30 Min zum  $\text{BCl}_3$  hinzu. Man rührte kräftig und erhitzte 4 Stunden auf  $75^\circ\text{C}$  bis die  $\text{HCl}$ -Entwicklung beendet war. Nach Abziehen des Lö- sungsmittels destillierte man im Wasserstrahlvakuum.

Bei  $h_p$ :  $62^\circ/14-15$  Torr gingen 30,5 g (80,0%) über;

<sup>11</sup> B-NMR:  $-62,1$  ppm.

Das Reaktionsgefäß wurde nach erfolgter Umsetzung mit Blei- acetat gereinigt.

1. Darstellung von  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$  <sup>31,32,33)</sup>

35 g  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  wurden in einen evakuierten Spezialkolben zu 1,1 kg 0,61 proz. Na-Amalgam gegossen. Nach dem Abschmelzen im Hochvakuum schüttelte man das Reaktionsgefäß volle 5 Tage. Mit mehrfach getrocknetem n-Hexan - zuletzt mit k über Argon- extrahierte man den gebildeten gelben, kristallinen, leicht sublimierbaren Feststoff (Fp.  $102-104^\circ\text{C}$ ) aus dem grau-schwarz gewordenen Reaktionsgemisch heraus. Nach Verjagen des n-Hexans wurde das Bis(trimethylsilyl)quecksilber im Hochvakuum sublimiert und die fluoreszierenden Kristalle unter Argon in Ampullen abgeschmolzen oder gleich weiterverarbeitet.

Ausbeute: 15,5 g  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$  ( 40% Ausbeute)

<sup>1</sup>H:  $-0,104$  ppm

Fp.  $102-104^\circ\text{C}$

Die Verbindung ist sehr instabil; sie zerfällt bereits oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  <sup>31)</sup> in  $\text{Hg}$  und  $\text{Me}_6\text{Si}_2$ , wobei Luftzutritt den Zerfall sichtbar beschleunigt.

Versuch 1: Umsetzung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  mit K/Na-Leg.

In einem 500 ml Dreihalskolben - der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und einem KPG-Rührer versehen war - legte man 51,5 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (0,474 Mol) und 38,8 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (0,289 Mol) in einer Stickstoffatmosphäre vor. Unter kräftigem Rühren tropfte man zunächst 10 ml der flüssigen K/Na-Legierung zu (Gesamtmenge: 36 g = 7 g Na+28 g K). Nach 1-2 Stunden setzte eine exotherme Reaktion ein, in deren Verlauf das überschüssige  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  unter Rückfluß kochte. Die Zugabe der restlichen Legierungsmenge wurde so dosiert, daß das Reaktionsgemisch stets unter Rückfluß gehalten wurde. In einigen Versuchen erwies es sich als vorteilhaft, den Ablauf der Reaktion durch Erwärmen auf  $70-80^\circ\text{C}$  zu unterstützen. Nach dem Festwerden des Reaktionsgemisches - 2/3 der Legierungsmenge waren zugegeben - verdünnte man mit 100 ml n-Hexan und beendete die Reaktion erst, als die überstehende klare Lösung Cl-frei war. Im Wasserstrahlvakuum wurde eingengt, nachdem die entstandenen Alkalichloride und die unumgesetzte Legierung mit einer grossen G 3-Fritte abgefrittet worden waren. Die Destillation über

eine 25 cm Vigreux-Silbermantelkolonne ergab neben vier Hauptfraktionen einen viskosen, polymeren Rückstand:

1. Fraktion: Sdp. 42-43°C/11-12 Torr

11,2 g (78,5 mMol)  $B(NMe_2)_3$

N: 2,969 mg 0,848 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> gef. 30,04% ber. 29,40%

$\delta^{11}B$ -NMR: -27,2 ppm.

2. Fraktion: Sdp. 65-75°C/12-14 Torr

5,4 g (=31,4 mMol, bzw. 10,9% d.Th.)

$Me_3SiB(NMe_2)_2 = C_7H_{21}BN_2Si$  (172,12)

Analysen nach der Redestillation: (Fraktion 68°/14 Torr):

C: 3,511 mg 6,285 mg CO<sub>2</sub> 48,85% ber. 48,80%

H: 3,511 mg 3,768 mg H<sub>2</sub>O 12,01% ber. 12,32%

N: 3,414 mg 0,421 ml N<sub>2</sub> 15,45% ber. 15,91%

NMR-Daten

$\delta^{11}B$ -NMR: -36,2 ppm  $\delta^1H$ : 2 Singulett  $\delta^{14}N$ : +320 ppm

a: -0,1 ppm

b: -2,68 ppm

3. Fraktion: Sdp. 85-96°C/11-12 Torr

10,0 g  $B_2(NMe_2)_4$  (50,5 mMol)

$\delta^{11}B$ -NMR: -36,5 ppm.

4. Fraktion: 45-50°C/0,5 Torr

1 g: Das  $^1H$ -NMR-Spektrum weist  $CH_3Si$ - und  $(CH_3)_2N$ -Signale auf, ist jedoch uneinheitlich.

Rückstand: rund 6 g.

$\delta^1H$ -NMR: eine große Anzahl von Linien, darunter mehrere  $CH_3Si$ -Protonensignale.

Zur Identifizierung der 4. Fraktion wurden die Destillationsrückstände aus 10 Umsetzungen (60 g) gesammelt und gemeinsam der fraktionierten Destillation am Ölpumpenvakuum bei 0,5 Torr unterworfen. Bei 48°C ging eine einheitliche Fraktion (2,6 g) über.

Analysen:  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$  (256.10)

C: 2,629 mg 4,652 mg  $\text{CO}_2$  48,29% 46,77% ber.

H: 2,629 mg 2,837 mg  $\text{H}_2\text{O}$  12,08% 11,83% ber.

N: 4,292 mg 0,470  $\text{cm}^3\text{N}_2$  11,65% 10,94% ber.

MG: gef. 246 (0,311 g,  $\Delta t = 0,33^\circ$ , 22,0 g Benzol)

$\delta^{11}\text{B}$ : -59,2 ppm

$\delta^1\text{H}$ : a = 0,0 ppm (Singulett)

b = -2,915 ppm (Dublett) a:b = 1,8 ber.: 1,5

Bei der weiteren Fraktionierung des viskosen, gelben Rückstands im Hochvakuum ging keine einheitliche Fraktion mehr über,  $^1\text{H}$ -NMR-Kontrollen zeigten jedoch, daß es sich bei den Produkten um Si-haltige Borpolymere handelte.

Versuch 2: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit HCl im Verhältnis 1:2

7,55 g  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (44 mMol) wurden in 50 ml trockenem Äther gelöst und in einem 250 ml Schlenkkölbchen in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Bei  $-60^\circ\text{C}$  tropfte man langsam 81 ml einer 1,09 molaren Lösung von HCl in Diäthyläther (88 mMol) HCl zu. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und frittete von dem ausgefallenen, weißen Niederschlag (5,1 g, ber. 3,6 g) ab, engte ein. Die fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum ergab 4,8 g (66.6%)  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Me}_2\text{NBCl}$  vom Sdp.  $58-60^\circ/15$  Torr. Es blieben 0,8 g nicht destillierbarer Rückstand zurück.

Analysen:  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BClN}^+$  (163.50)

C: 3,982 mg 5,322 mg  $\text{CO}_2$  36,47% ber. 36,70%<sup>+</sup>

H: 3,982 mg 3,054 mg  $\text{H}_2\text{O}$  8,58% ber. 9,27%

N: 4,333 mg 0,346 ml  $\text{N}_2$  8,64% ber. 8,57%

B: 76,0 mg 4,7 ml n/10 NaOH 6,69% ber. 6,61%

NMR-Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : -41,3 ppm  $\delta^1\text{H}$ : a: -0,116 ppm  $\delta^{14}\text{N}$ : +253 ppm

b: -2,82 ppm (Dublett)

a:b = 1,5 ber. 1,5



Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit t-Butanol im Molverhältnis 1:3

Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit tert.-Butanol im Molverhältnis 1:3 stellte man -bei unveränderten Reaktionsbedingungen- bei der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrolle der Reaktionslösung neben  $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  noch unvollständig umgesetztes  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  fest. Dieser Befund änderte sich auch nach mehrtägigem Rühren nicht, obgleich die Intensität des  $^{11}\text{B}$ -Signals für  $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  natürlich zunahm.

$\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum:

a: -31,5 ppm b: -15,5 ppm

Versuch 5: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit Glykol im Verhältnis 1:1

2,1 g  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (12,2 mmol) wurden in 25 ml Benzol gelöst und in einem Zweihalskolben zum Sieden erhitzt. Aus einem Tropftrichter fügte man eine äquimolare Menge Glykol im Verlauf von 15 Min. zu (0,69 ml, 0,76 g, 12,2 mmol). Man kochte 1 Std. unter Rückfluß und pumpte in regelmäßigen Abständen das entstandene Dimethylamin ab. An der Wasserstrahlpumpe engte man ein und unterzog den Rückstand der fraktionierten Destillation. Bei Sdp.  $45^\circ\text{C}/14$  Torr destillierte 1,3 g (74,0%) B-Trimethylsilyldioxoborolan.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BO}_2\text{Si}$  (144.02)

C: 2,950 mg 4,475 mg  $\text{CO}_2$  41,40% ber. 41.66%

H: 2,950 mg 2,375 mg  $\text{H}_2\text{O}$  9,01% ber. 9.12%

NMR-Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : -34,6 ppm

$\delta^1\text{H}$  a: - 4,04 ppm gef. b:a  $\approx$  2,27

b: - 0,075 ppm ber. 2,25

Versuch 6: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit MeOH im Molverhältnis 1:1

Zu 20 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (1,72 g, 10 mmol) in 30 ml Benzol tropfte man 0,32 g Methylalkohol (10 mmol) -gelöst in 5 ml Benzol-. Die Aminentwicklung setzte augenblicklich ein, nach

dem Abziehen des Benzols ließ sich jedoch keine einheitliche Fraktion abdestillieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das  $^{11}\text{B}$ -kernresonanzspektrum (breites Signal mit Mitte bei  $-33,8$  ppm) ließen auf die Bildung mehrerer Verbindungen schließen.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:

|                 |                       |                  |
|-----------------|-----------------------|------------------|
| a: $-0,067$ ppm | Integral: 7,5 cm      | $-\text{SiCH}_3$ |
| b: $-0,15$ ppm  | Integral: 8,5 cm      | $-\text{SiCH}_3$ |
| c: $-2,33$ ppm  | Integral: 2,95 cm     | $-\text{NMe}_2$  |
| d: $-2,67$ ppm  | Integral: 5,6 cm      | $-\text{NMe}_2$  |
| e: $-2,70$ ppm  | Integral: d+e: 8,4 cm | $-\text{NMe}_2$  |
| f: $-3,57$ ppm  | Integral: 3,3 cm      | $-\text{OMe}$    |
| g: $-3,65$ ppm  | Integral: 2,3 cm      | $-\text{OMe}$    |

Die Signale des obigen Spektrums lassen sich im Einklang mit dem  $^{11}\text{B}$  Spektrum  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OMe})_2$  (a u. e, s.Vers.7) und  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)_2$  (b u. d, s.Vers.1) zuordnen. Es scheinen auch Spuren von  $\text{B}(\text{OMe})_3$  (g) und  $\text{Me}_2\text{NH}$  (c) zugegen.

Versuch 7: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit MeOH im Mol-verhältnis 1:2

Zu 3 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (2,58 g, 15 mMol) in 20 ml Benzol tropfte man 0,96 g (30 mMol) Methylalkohol in 10 ml Benzol. Man erhitzte solange unter Rückfluß, bis keine  $\text{Me}_2\text{NH}$ -Entwicklung mehr zu beobachten war und verfolgte den Reaktionsablauf anhand von IR-Kontrollspektren. Nach beendeter Aminentwicklung führte die Destillation im Wasserstrahlvakuum zu einer bei  $24-25^\circ\text{C}/15$  Torr siedenden Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,1 g

Ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale (a:  $-3,55$  ppm und b:  $-0,05$  ppm, entsprechend den  $\text{MeO-}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{Si-}$ Protonen) in erwartetem Flächenverhältnis 2:3. Die Verbindung war aber mit 7-8% eines nicht abtrennbaren  $\text{MeSi-}$ Produkts verunreinigt. Eine CH-Analyse schien daher nicht angebracht.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BO}_2\text{Si}$  (146,04)

Einwaage: 241,8 mg Ausl.: 15,8 ml n/10  $\text{OH}^-$ , gef. 7,07%B

$^{11}\text{B}$ :  $-34,3$  ppm ber. 7,35%B

$^1\text{H}$ : a:  $-3,55$  ppm und b:  $-0,05$  ppm

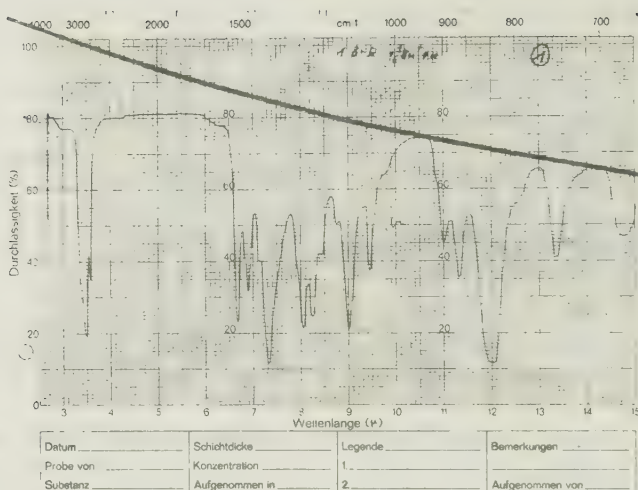


Abb.2: IR-Kontrollspektrum der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit  $t$ -Butylalkohol

Versuch 8 : Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit N.N'-Dimethyl-äthylen-diamin im Molverhältnis 1:1

3,36 g  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (19,5 mmol) und 1,7 g N.N'-Dimethyl-äthylendiamin wurden in einem 100 ml-Schlenkkölbchen in 25 ml Benzol bis beendeter  $\text{Me}_2\text{NH}$ -Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung (3,3 g) wurde im Wasserstrahlvakuum anschließend der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei Sdp.  $68^\circ\text{C}/14$  Torr gingen 2,9 g (87%) B-Trimethylsilyl-N.N'-dimethyldiazaborolidin über. Der nicht destillierbare Rückstand wog 0,4 g.  $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{Si}$  (170.10)

C: 2,696 mg 4,871 mg  $\text{CO}_2$  49,31% ber. 49,38%

H: 2,696 mg 2,852 mg  $\text{H}_2\text{O}$  11,84% ber. 11,28%

N: 2,477 mg 0,388  $\text{cm}^3\text{N}_2$  16,46% ber. 16,47%

MG: gef. 168.2 (0,4175 g  $\Delta t = 0,575$ , 22,0 g Benzol)

## NMR-Daten:

 $^{11}\text{B}$ : -32,9 ppm $\delta^1\text{H}: \text{a}: -2,90 \text{ ppm}$ 

ber. a 4 : b 5,8 : c 9

b: - 2,50 ppm

gef. 4 : 6 : 9

c: - 0,133 ppm

Versuch 9: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit Schwefel

0,56 g Schwefelpulver (17,5 mMol S) wurden in einem 50 ml Schlenkkölbchen vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 3,6 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (3,02 g, 17,5 mMol) versetzt. Nach wenigen Minuten war eine schwach-exotherme Reaktion festzustellen, in deren Verlauf der Schwefel aufgelöst wurde. Bei 80-90°C rührte man 24 Std. weiter, um anschließend von einem ausgefallenen, gelben, kristallinen Festkörper (I,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_3$ ) (0,8 g, Fp. 115-119°C) abzufritten. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 35-36°C/14 Torr; 0,5 g

 $^1\text{H}$ -Spektrum: 2 Signale a: -0,303 ppm

b: -2,50 ppm

 $\delta^{11}\text{B}: -27,2 \text{ ppm}$ 

2. Fraktion: Sdp. 45°C/13 Torr; 2,0 g (Lit.<sup>40</sup>) Sdp. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S :

 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: 2 Signale a: -0,292 ppm

1630/760)

b: -2,55 ppm /in Benzol

 $\delta^{11}\text{B}: -27,3 \text{ ppm}$ 

3. Fraktion: Sdp. 50-53°C/4 Torr: 0,5 g

$$\text{I. } \text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_3^+ \quad (205,94)$$

C: 2,643 mg 2,444 mg CO<sub>2</sub> 25,24% ber.<sup>+</sup> 23,38%

H: 2,643 mg 1,591 mg  $H_2O$  5,89% ber. 5,85%

N: 6,361 mg 0,730 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 12,33% ber. 13,61%

5,417 mg 0,722 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 14,19%

B: 134,7 mg 13,0 ml n/10 NaOH 10,45% ber. 10,55%

 $\delta^{11}\text{B}: -44.6 \text{ ppm}$  39) $\delta^1\text{H}$ : - 2,16 ppm in Benzol

In einer Zwischenfraktion (45-50 °C/13 Torr, 0,15 g) fand man folgende Signale:

$\delta^{11}\text{B}$ : -36,2 ppm (sehr klein), -32,1 ppm, -27,2 ppm.

Versuch 10: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit Sauerstoff

2 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (1,72 g, 10 mmol) wurden in 10 ml Benzol vorgelegt und in die Lösung einige Stunden trockenes Sauerstoffgas (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eingeleitet. Im  $^{11}\text{B}$ -nmr-Kontrollspektrum waren dann -neben dem Signal für  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  bei -36,1 ppm- Signale bei -33,1, -27,5 sowie ein sehr breites Signal bei -18 bis -22 ppm festzustellen. Durch Destillation ließen sich keine definierten Produkte fassen.

Versuch 11: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  mit  $\text{Pb}(\text{SMe})_2$

9.0 g Bleimethylthiolat (30 mmol) schlammte man in 30 ml Benzol auf und ließ in einem Zeitraum von 1/2 Std. 3,1 g  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  (18,3 mmol) zutropfen. Danach erhitzte man das Gemisch rund 12 Stunden zum Sieden, frittete vom Unlöslichen ab und destillierte im Ölpumpenvakuum bei Sdp.  $75^\circ\text{C}/4-5$  Torr, 3,0 g (93%)  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{SMe}$  ab.

Analysenwerte:  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BNSSi}$  (175.14)

|    |              |                               |       |            |
|----|--------------|-------------------------------|-------|------------|
| C: | 3,602 mg     | 5,461 mg $\text{CO}_2$        | 41,38 | ber. 41,11 |
| H: | 3,602 mg     | 3,380 mg $\text{H}_2\text{O}$ | 10,50 | ber. 10,32 |
| N: | 3,824 mg     | 0,290 $\text{cm}^3\text{N}_2$ | 7,96  | ber. 8,00  |
| B: | Flammenprobe |                               |       |            |

NMR-Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : -46,9 ppm

$\delta^1\text{H:a)}$  - 2,86 ppm

b) - 2,15 ppm

c) -00,13 ppm

a:b:c 2:1:3,1

ber. 2:1:3

Versuch 12: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$

Zu 50 ml einer 0,33 mol. Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  (16,5 mmol) in n-Hexan tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer Stickstoffatmosphäre 2,58 g (16,5 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCL}$ . Die Reaktionslösung

entfärbte sich bei der Zugabe des Aminoborhalogenids etwa bei  $-60^{\circ}\text{C}$ . Nach etwa einer Stunde Reaktionsdauer frittete man von 0,75 g LiCl (ber. 0,7 g) ab. Aus dem Filtrat ließen sich -nach dem Einengen und Destillieren- 2,4 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.  $70-71^{\circ}\text{C}/15$  Torr isolieren. Sie erwies sich als  $\text{Me}_3\text{SiB}[\text{NMe}_2]_2$ .

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{Si}$  (172.1)

|    |          |                               |             |             |
|----|----------|-------------------------------|-------------|-------------|
| C: | 2,550 mg | 4,583 mg $\text{CO}_2$        | gef. 49,05% | ber. 48,80% |
| H: | 2,550 mg | 2,951 mg $\text{H}_2\text{O}$ | gef. 12,95% | ber. 12,32% |
| N: | 4,655 mg | 0,586 ml $\text{N}_2$         | gef. 13,66% | ber. 15,91% |

$\delta^1\text{H}$ : 2 Singulett bei  $-0,10$  ppm und  $-2,68$  ppm (Verh. 3:4)

$\delta^{11}\text{B}$ :  $-36,1$  ppm

Versuch 13: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit B-Chlor-dithiaborolan

Zu 46 ml einer 0,18 mol. Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  (8,3 mmol) in THF ließ man in einem 100 ml Zweihalskölbchen unter Stickstoff und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1,07 g B-Chlor-dithia-borolan (8,3 mmol) zutropfen. Die gelbe Lösung entfärbte sich beim Zutropfen; es fiel ein weißer Niederschlag (51 mg, ber. 35 mg) aus. Die Cl-Bestimmung entsprach 8,1 mmol  $\text{Cl}^-$ . Die Destillation des eingeeengten Filtrats (1,2g) mußte in der HV-Apparatur erfolgen, wobei sich zwei Fraktionen abnehmen ließen, deren  $^{11}\text{B}$ -Spektren jedoch identisch waren, und sich als B-Trimethylsilyl-dithiaborolan erwiesen.

1. Fraktion:  $55-57^{\circ}/10^{-2}$  Torr 0,3 g

2. Fraktion:  $66-68^{\circ}/10^{-2}$  Torr 0,12 g

Analysen der 1. Fraktion:

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BS}_2\text{Si}$  (176.14)

|    |          |                               |            |            |
|----|----------|-------------------------------|------------|------------|
| C: | 4,269 mg | 4,793 mg $\text{CO}_2$        | gef. 30,64 | ber. 34,05 |
| H: | 4,269 mg | 2,194 mg $\text{H}_2\text{O}$ | gef. 6,75  | ber. 7,58  |
| B: | 132,7 mg | 8,0 ml $n/10$ NaOH            | gef. 6,52  | ber. 6,14  |

$\delta^{11}\text{B}$ :  $-72,8$  ppm

$\delta^1\text{H}$ : a:  $-0,258$  ppm ( $-\text{SiCH}_3$ ); b:  $-2,65$  ppm ( $-\text{S-CH}_2-$ )

Versuch 14: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

Zu 30 ml einer 0,33 mol. Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  in n-Hexan ließ man in einer trockenen Stickstoffatmosphäre bei  $-78^\circ\text{C}$  1,30 g des Borhalogenids -in 10 ml n-Hexan gelöst- zutropfen. Vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  (gef. 0,48 g, ber. 0,41 g) frittete man ab und destillierte den Rückstand. Beim Sdp.  $65-66^\circ\text{C}/14$  Torr gingen 1,2 g (70%) 2-Trimethylsilyl-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin über.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{Si}$  (170,10)

|    |          |                               |        |             |
|----|----------|-------------------------------|--------|-------------|
| C: | 1,881 mg | 3,537 mg $\text{CO}_2$        | 51,32% | ber. 49,38% |
| H: | 1,881 mg | 2,000 mg $\text{H}_2\text{O}$ | 11,80% | ber. 11,28% |
| N: | 5,422 mg | 0,620 mg $\text{N}_2$         | 12,49% | ber. 16,47% |
| B: | 180,9 mg | 10,1 ml $\text{NaOH}^n/10$    | 6,03%  | 6,35%       |

$\delta^1\text{H}$  a: 0,133 ppm b: -2,90 (-N- $\text{CH}_2$ -) c: 2,50 (-N- $\text{CH}_3$ )  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -32,9 ppm;  $\delta^{14}\text{N}$ : +259 ppm

Versuch 15: Umsetzung von 2Mol  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit  $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$

Zu 50 ml einer 0,24 mol. Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  in n-Hexan (12 mmol) wurden 0,94 g  $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$  (6,0 mmol) in einer trockenen Argonatmosphäre bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Von ausgefallenem  $\text{LiCl}$  (0,058 g, ber. 0,053 g) wurde abgefrittet, das n-Hexan abgezogen und der flüssige Rückstand einer Destillation unterworfen.

1. Fraktion  $49^\circ\text{C}/0,5$  Torr 0,54 g

2. Fraktion  $50-51^\circ\text{C}/0,5$  Torr 0,4 g (Gesamtausbeute 35%)

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Fraktionen waren identisch.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BNSi}_2$  (229,26)

|    |          |                        |             |                          |
|----|----------|------------------------|-------------|--------------------------|
| C: | 3,184 mg | 6,355 mg $\text{CO}_2$ | gef. 54,47% | ber. <sup>+</sup> 52,31% |
| H: | 3,189 mg | 3,165 mg $\text{CO}_2$ | gef. 11,12% | ber. 12,33%              |
| N: | 4,540 mg | 0,316 mg $\text{N}_2$  | gef. 7,53%  | ber. 6,11%               |
| B: | -        | -                      | -           | ber. 4,71%               |

$\delta^1\text{H}$  : a:  $\text{Si-CH}_3$  : 0,075 ppm  $b_1$   $\text{N}'\text{CH}_2\text{-CH}_3$  : -0,858 ppm  
 $b_2$   $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$  : -3,07

$\delta^{11}\text{B}$ : -56,4 ppm;  $\delta^{14}\text{N}$ : +203 ppm

$\delta^1\text{H}$  (Flächenverhältnisse) a:( $b_1+b_2$ ) = 1,75 ber. 1,8 Abb.5'

### Versuch 16 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ mit $\text{LiH}$

2,0 g  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  (12 mmol) legte man in 20 ml Diäthyl-äther vor und pipettierte 10 ml einer 2 mol.  $\text{LiH}$ -Suspension in Äther dazu. Man rührte bei Raumtemperatur zunächst 8 Stdn. und verfolgte den Reaktionsverlauf anhand von  $^{11}\text{B}$ - und IR-kontrollspektren. Beide belegten zunächst die Abwesenheit von B-H-Bindungen ( $^{11}\text{B}$ : bei -41,3 ppm; IR-Spektrum: keine B-H-Banden!). Nun wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Badtemperatur 40-50°C). B-H-Schwingungen bei 4,15 und 4,5 $\mu$  (mit einer Schulter bei 4,87 $\mu$ ) deuteten diesmal auf eine Hydrierung hin. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lagen neben Signalen bei -50 und -44,5 ppm, kleinere bei -30,8 und -26,6 ppm vor. Eine Trennung der Produkte durch Destillation gelang auch mit einer Mikrodestille nicht, da nach dem Einengen am Wasserstrahlvakuum nur knapp 1 g Substanz zurückblieb.

### Versuch 17 Umsetzung von $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ mit $\text{Me}_3\text{SiLi}$

Zu 16,5 ml einer 1,02 mol. Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  (16,8 mmol) in n-Hexan tropfte man bei -78°C unter Stickstoff-Schutzgas 2,5 g (16,7 mmol)  $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ . Vom ausgefallenen  $\text{LiBr}$  frittete man nach 90 Min. Reaktionszeit ab und destillierte im Wasserstrahlvakuum 0,64 g Produkt beim Sdp. 34-36°C/11-12 Torr ab, ( $^{11}\text{B}$ : -50,2 ppm und -30,6 ppm)

Eine Trennung der beiden Borverbindungen über eine Silbermantelkolonne scheiterte an den ähnlichen Siedepunkten der Verbindungen  $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{B-SiMe}_3$  und  $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{BBr}$ . Die Molekulargewichte liegen nämlich nur um 5 rel. Einheiten aufeinander.

### Versuch 18 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BBr}$ <sup>34)</sup> mit $\text{LiSiMe}_3$

Unter Rühren wurden 2,37 g (1,90 ml, 19,7 mmol)  $\text{Me}_2\text{BBr}$  in einer Argonatmosphäre und bei -78°C zu 27 ml einer 0,75 mol.  $\text{Me}_3\text{SiLi}$ -Lösung (20,2 mmol) in n-Hexan getropft. Nach dem Abfritten von 2,4 g Festprodukt (ber. 1,74 g  $\text{LiBr}$ ) engte man das Filtrat an der Ölpumpe ein und kondensierte alle flüchtigen Anteile in eine benzolische Lösung von  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Zur Reak-

tionskontrolle -eine andere Methode bot sich hier aufgrund der geringen Verbindungsmengen nicht an- wurden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aufgenommen:

1) aus der Reaktionslösung unmittelbar nach der Reaktion:

$^{11}\text{B}$  a: -86,5 ppm b: -83,6 ppm a:b=1:2

2) aus der benzolischen Aminlösung:

$^{11}\text{B}$  bei  $\sim 0$  ppm (Hauptsignal)

3) aus dem eingeeengten Filtrat:

$^{11}\text{B}$  a: -86,0 ppm b: -83,0 ppm c: +52,7 ppm

Das Filtrat wurde einer massenspektroskopischen Analyse unterworfen, dessen Auswertung (S. 80-82) die Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{B}$  und von  $(\text{Me}_2\text{Si})_5$  ergab. Es konnte kein  $\text{B}(\text{SiMe}_3)_3$  oder dessen mögliche Abbauprodukte aufgefunden werden. Nach dem Abziehen der flüchtigen Anteile blieb ein hochviskoser, polymerer Rückstand zurück.

Versuch 19: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit  $\text{BBr}_3$

Zu 1,0 ml (0,86 g, 5,0 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ , der in einem 10 ml Schlenkkölbchen vorgelegt wurde, tropfte man unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  0,47 ml (1,25 g, 5 mmol) Bortribromid. Dann erwärmte man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrollspektrum zeigte folgende Signale: a)  $\text{Me}_3\text{NBBr}_2$  -26,3 ppm b)  $[\text{Me}_2\text{NBBr}_2]_2$  -7,33 ppm c) -4,7 ppm und d) +5,2 ppm mit einem Flächenverhältnis von a:b:c:d = 4:2:1:1.

Versuch 20: Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNMe}_2$  mit  $\text{BBr}_3$

0,5 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNMe}_2$  (2,2 mmol) wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0,20 ml  $\text{BBr}_3$  (0,54 g, 2,2 mmol) versetzt. Der geringen Substanzmenge wegen nahm man ähnlich wie in Versuch ein  $^{11}\text{B}$ -Kontrollspektrum auf. Dabei wurden folgende  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale gefunden: a) -38,6 ppm und b) -26,1 ppm

Versuch 21: Umsetzung von  $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BCl}/\text{ClSiMe}_3$  mit K/Na  
 35,7  $(\text{At}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (188 mMol) und 61 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (562 mMol) wurden unter Stickstoff in einem 500 ml Dreihalskolben vorgelegt und bei Raumtemperatur zunächst 10 g von insgesamt 50 g einer Na/K-Legierung (40 g K+10 g Na) (1,4 Mol) zugetropft. Wie in den Analogversuchen färbte sich die Reaktionslösung dunkelblau bis schwarz; es kam jedoch nicht zu einer exothermen Reaktion. Man erwärmte daraufhin auf 80-90°C, fügte 120 ml n-Hexan und die restliche Legierungsmenge in 16 Stunden zu. Nach dem Abfritten entfernte man das Lösungsmittel, überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und entstandenes  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  am Wasserstrahlvakuum und unterwarf den Rückstand der fraktionierten Destillation im Ölpumpenvakuum (1 Torr).

1. Fraktion: 42-43°C/1-2 Torr, Auswaage 22,5 g  $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$   
 N-Analyse: 1,800 mg 0,249 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 14,77% ber. 18,52%  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -28,7 ppm (Lit. : 28,0 ppm<sup>16)</sup>)

2. Fraktion: 52-53°C/1 Torr, 1,0 g Ausbeute  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -29,0 ppm und -57,7 ppm (breit)

3. Fraktion: 78-92°C/1 Torr  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -58,2 ppm breit, -49,5 ppm breit

Der viskose Rückstand wog 8 g und enthielt B und Si. Die Redestillation der zunächst uneinheitlichen 3. Fraktion ermöglichte die Isolierung von  $(\text{NAt}_2)(\text{Me}_3\text{Si})\text{B} - \text{B}(\text{SiMe}_3)(\text{NAt}_2)$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$  (312,18)

|    |          |                           |             |             |
|----|----------|---------------------------|-------------|-------------|
| B: | 183,0 mg | 12,80 ml n/10 NaOH        | gef. 7,55%  | ber. 6,93%  |
| C: | 3,399 mg | 7,033 mg CO <sub>2</sub>  | gef. 56,47% | ber. 53,86% |
| H: | 3,399 mg | 3,644 mg H <sub>2</sub> O | gef. 12,00% | ber. 12,29% |

MG-Bestimmung:

Einw. 268,4 mg  $\Delta t$ : 0,20°C gef. 311 ber. 312,18

$\delta^{11}\text{H}$  : a: -3,10 ppm -CH<sub>2</sub><sup>a</sup> -CH<sub>3</sub><sup>b</sup>

b: -1,03 ppm

c: -0,125 ppm - SiCH<sub>3</sub>

$\delta^{11}\text{B}$ : -59,5 ppm

Versuch 22: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$  mit Brenzcatechin

3,5 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$  (3,0 g, 17,5 mmol) tropfte man zu 2,0 g Brenzcatechin und erhitzte das Reaktionsgemisch unter Rühren im Ölbad auf  $130^\circ\text{C}$  bis keine  $\text{Me}_2\text{NH}$ -Entwicklung mehr festzustellen war. Danach sublimierte man aus dem festen Rückstand unumgesetztes Brenzcatechin ab. Obgleich das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -34,6 ppm zeigte (ein anderes bei -11,6 ppm, Verhältnis 1:2), konnte aus dem Rückstand kein  $\text{Me}_3\text{Si-BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  isoliert werden.

Versuch 23: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2\text{Cl}$  mit Vinylolithium in Benzol/THF

Zu 2,0 g  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2\text{Cl}$  (12,5 mmol) ließ man bei  $-78^\circ\text{C}$  7 ml einer ca. 2 mol. Li-Vinyl-Lösung in THF/Benzol zutropfen. Im  $^{11}\text{B}$ -Kontrollspektrum zeigten sich zwei Signale bei -46,3 und -30,0 ppm, eine destillative Trennung konnte jedoch auch hierbei nicht erzielt werden.

Versuch 24: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$  mit Dithioglykol

2,0 ml  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2)_2$  (10 mmol) wurden in 25 ml Benzol vorgelegt und 0,95 g Dithioglykol im Verlauf von 1 Stunde bei der Siedetemperatur des Benzols langsam zutropft. Es kam zur Amentwicklung, jedoch war die Reaktion erst nach 6 Stunden beendet. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrollspektrum zeigten sich zwei Signale bei -45,9 und -10 ppm. Nach beendeter Reaktion destillierte man im Wasserstrahlvakuum.

Bei  $85-91^\circ\text{C}/5$  Torr gingen 1,3 g einer übelriechenden, farblosen Flüssigkeit über, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei -45,5 ppm lag und deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgendes Aussehen hatte:

$\oint^1\text{H}$  (Zuordnung)

a: -2,80 ppm ( $-\text{NMe}_2$ )

b: -

c: -2,085 ppm ( $-\text{CH}_2-$ )

d: -1,313 ppm ( $-\text{SH}$ , klein u. breit)

e: -0,233 ppm ( $-\text{SiMe}_3$ )

a:e = 1,47 (ber. 1,5)

Die Redestillation (Sdp. 105<sup>0</sup>C/15 Torr) brachte 0,4 g "Reinsubstanz".

$C_7H_{20}BSNSi$  (189,16)

|    |          |                   |        |      |        |
|----|----------|-------------------|--------|------|--------|
| C: | 3,227 mg | 4,715 mg $CO_2$   | 39,88% | ber. | 32,55% |
| H: | 3,227 mg | 2,225 mg $H_2O$   | 7,72%  | ber. | 9,15%  |
| B: | 115,9 mg | 6,05 ml n/10 NaOH | 5,63%  | ber. | +4,90% |

Versuch 25: Umsetzung von  $Me_3SiLi$  mit  $BBr_3$  in n-Hexan

Zu 17 mmol  $Me_3SiLi$  in n-Hexan tropfte man bei -78<sup>0</sup>C 1,61 ml (4,25 g, 17 mmol) Bortribromid. Es bildete sich ein weißgrauer schlammiger Festkörper (Auswaage 6,5 g). Die Reaktionslösung in n-Hexan ergab im <sup>11</sup>B-NMR-Experiment ein einziges, relativ scharfes Signal bei +48,8 ppm. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es aus einer Benzol/n-Hexan-Aufschlammung 1,35 g Festprodukt zu isolieren und zu analysieren.

|     |          |                  |      |       |                   |        |
|-----|----------|------------------|------|-------|-------------------|--------|
| C:  | 4,381 mg | 1,255 mg $CO_2$  | gef. | 7,82% | ber. <sup>+</sup> | 10,90% |
| H:  | 4,381 mg | 1,024 mg $H_2O$  |      | 2,62% |                   | 2,75%  |
| Br: | 858,1 mg | 32 cm F =        |      | 74,0% |                   | 72,5 % |
| B:  | 287,7 mg | 7,9 ml n/10 NaOH |      | 2,97% |                   | 3,27%  |

+ berechnet für  $[Me_3Si-BBr_3]Li$  (MG: 330,62)

Versuch 26: Darstellung von  $Me_3SiLi$  35)

In einer trockenen Argon-Atmosphäre legte man in einem 100 ml Schlenkkölbchen 3,85 g (11 mmol) frisch sublimiertes  $Hg(SiMe_3)_2$  in 30 ml n-Hexan (2 x über Na, 1 x über K destilliert!) mit 0,5 g Lithiumpulver vor. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß rührte man 4 Tage bei Raumtemperatur, frittete ab und rührte das Filtrat einen weiteren Tag mit 0,1 g Lithiumpulver. Aus der erneut abfiltrierten, hellgelben Lösung entnahm man 1 ml, hydrolysierte in 50 ml dest. Wasser und titrierte mit HCl:  
Verbrauch n/10 HCl: 6,5 ml. Dies entspricht einer Ausbeute von 19,5 mmol  $LiSiMe_3$ .

Beim Abziehen des Lösungsmittels blieb ein hellgelb-gefärbter, kristalliner Festkörper zurück, dessen Handhabung jedoch außerordentliche Mühen bereitete; er entzündete sich

bereits in einer Stickstoffatmosphäre unter Schwarzfärbung. Bei größeren Konzentrationen als 0,7 mmol/ml kommt es auch in Anwesenheit geringster Luftspuren zur Zersetzung der Substanz unter Graufärbung (Metallabscheidung?) (Im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-5}$  Torr) ließ sich  $\text{LiSiMe}_3$  bereits bei  $40^\circ\text{C}$  sublimieren, ein Umstand der zum massenspektroskopischen Nachweis Anlaß gab (S. 82 )

### Li-Analyse

Einwaage: 102,4 mg    Ausl. 7,1 ml n/10 HCl    gef. 7,52%  
ber. 8,64%

$^1\text{H}$ : a) n-Hexan: breites Signal mit Spitze bei -0,18 ppm  
b) in THF: mehrere Si-Spezies: -0,05 ppm und + 0,25 ppm

Es empfiehlt sich aufgrund der beobachteten Empfindlichkeit des festen Produktes seine Lösungen in n-Hexan umzusetzen, wobei darauf zu achten ist, daß noch geringe Mengen unumgesetztes  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$  vorliegen können.

In Tetrahydrofuran ließ sich nach dem gleichen Verfahren  $\text{LiSiMe}_3$  herstellen, wobei Gehaltsbestimmungen Ausbeuten bis zu 40% anzeigten <sup>33)</sup>.

### Versuch 27: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{GeCl}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit K/Na-Leg.

18,75 g  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  (120 mmol) wurden in einem Dreihalskolben zusammen mit 15,7 g (120 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und unter Rühren zunächst mit 5 g von insgesamt 20 g (16 g K+4 g Na) versetzt. Nachdem eine exotherme Reaktion zunächst ausblieb, tropfte man 100 ml trockenes n-Hexan zu und erhitzte das Reaktionsgemisch am Rückfluß. Die restliche Legierungsmenge wurde im Verlauf von 8 Stdn. zugetropft. Die Gesamtreaktionsdauer belief sich auf 16 Stunden. Von ausgefallenem Alkalichlorid frittete man ab, wusch zweimal mit n-Hexan nach und destillierte bei Normaldruck das Lösungsmittel ab; anschließend im Wasserstrahl- und Ölpumpenvakuum. Es wurden erhalten:

- 1) 8,6 g Flüssigkeit vom Sdp.  $42-46^\circ\text{C}/12$  Torr; bestehend aus  $\text{Me}_6\text{Ge}_2$  und  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ .
- 2) 7 g einer Flüssigkeit vom Sdp.  $62-66^\circ\text{C}/11-12$  Torr. Enthält eine Bor-Germanium-Verbindung.
- 3) ein viskoser Rückstand, der ebenfalls B und Ge enthält.

Auswaage: 4,3 g 4. Fr.: 6,2 g,  $\delta^{11}\text{B}$ : -36 ppm  
Rückst.: 4,5 g

Es gelang, die 2. Fraktion an  $\text{Me}_3\text{Ge-B}(\text{NMe}_2)_2$  anzureichern. Eine Reindarstellung dieser Verbindung gelang jedoch trotz abermaliger Fraktionierungsversuche nicht, trotzdem der Sdp. der Verunreinigung,  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ , bei 40-41/11 Torr liegt.

$\delta^{11}\text{B}$ : 2 Signale bei -27,8 ( $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ) und -42,5 ppm  $\text{Me}_3\text{GeB}(\text{NMe}_2)_2$   
 $\delta^1\text{H}$ : 1  $\text{GeCH}_3$ -Signal bei -0,217 ppm a)  
1  $\text{NMe}_2$ -Signal bei -2,52 ppm b)  
1  $\text{NMe}_2$ -Signal bei -2,71 ppm c)  
a:b = ber. für  $\text{Me}_3\text{Ge-B}(\text{NMe}_2)_2$  : 4 : 3

In einem Parallelversuch ließen sich bei 66°/1 Torr - bei Unterschuß von K/Na-Legierung - geringe Mengen (0,2 g) an  $(\text{Me}_2\text{N})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{B-B}(\text{GeMe}_3)(\text{NMe}_2)$  im Gemisch mit  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  isolieren, wobei sich auch hier die Identifikation auf die  $^1\text{H}$  und  $^{11}\text{B}$ -Daten beschränkte.

$\delta^1\text{H}$ : 1 Dublett für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen bei -2,835 ppm a) 4,15 cm  
(daneben Singuletts für  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  bei -2,59 ppm und  
für  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  bei -2,69 ppm.  
1 Singulett für die Germylgruppe bei -0,275 ppm b) 2,65 cm  
a:b = 1,51 ber.: 1,50

#### Versuch 28: Darstellung von Trimethylstannyl-bis(dimethyl-amino)boran

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Stickstoff-Blubberer versehen war, wurden 160 ml einer 1,0 mol.  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Lösung (sie war klar und frei von Li-Metall) in THF unter Eiskühlung vorgelegt und 20,4 g (160 mmol) frisch destilliertes  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Man rührte weitere 4 Stdn. bei Raumtemperatur und engte danach im Wasserstrahlvakuum ein. Mit 200 ml Diäthyläther fällte man gelöstes  $\text{LiCl}$  und frittete es ab (Auswaage: 7,0 g, ber. 6,59 g). Die Äther des Filtrats verjagte man und unterwarf den dunkelgelben flüssigen Rückstand der fraktionierten Destillation über eine 50 cm Drehbandkolonne.

1. Fraktion: (Falle) 24-25<sup>0</sup>/0,8 Torr 2,0 g  $B(NMe_2)_3$
2. Fraktion: 46-47<sup>0</sup>/0,8 Torr 1 g  $B_2(NMe_2)_4$
3. Fraktion: 49<sup>0</sup>/0,8 Torr 33 g  $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$

Rückstand: etwas  $Me_6Sn_2$

Die Hauptfraktion (3) enthielt zunächst außer  $Me_3Sn-B(NMe_2)_2$  noch  $(Me_2N)_3B$  und  $(Me_2N)_4B_2$ , die auch durch fraktionierte Destillation mit der Drehbandkolonne nicht vollständig entfernt werden konnten und gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu rund 10% im Produkt vorliegen.

#### Analysen:

$Me_3Sn-B(NMe_2)_2$   $C_7H_{21}BN_2Sn$  (262,50)

B: 201,3 mg 8,9 ml n/10 NaOH gef. 4,78% ber. 4,12%

MG: 156,8 mg t: 0,142<sup>0</sup> gef. 256

$\delta^1H$ : = -0,04 ppm und -2,62 ppm  $J_{SnH}$ : 42 Hz<sup>45)</sup>

$\delta^{11}B$ : = -39,0 ppm  $J_{BSn}$ : 950 Hz

#### Versuch 29: Darstellung von Trimethylstannyl-bis(diäthylamino)-boran

Wie beim vorstehenden Versuch wurden 200 ml einer 0,685 mol  $Me_3SnLi$ -Lösung in THF mit 26 g (137 mmol) Bis(diäthylamino)borchlorid bei 0<sup>0</sup>C in einer Stickstoff-Atmosphäre umgesetzt. Nach dem Einengen und Ausfällen des LiCl mit 150 ml Diäthyläther wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 30-60<sup>0</sup>C/1 Torr 5g

2. Fraktion: 60<sup>0</sup>C/1 Torr, 31,2 g (70%)  $Me_3Sn-B(N\dot{A}t_2)_2$

$C_{11}H_{29}BN_2Sn$  (318,50)

B: 121,3 mg 3,6 ml n/10 NaOH gef. 3,21% ber. 3,04%

N: 6,859 mg 0,511 ml  $N_2$  gef. 9,3 % ber. 8,80%

C: 5,299 mg 7,785 mg  $CO_2$  gef. 40,1% ber. 41,45%

H: 5,299 mg 4,466 mg  $H_2O$  gef. 9,49% ber. 9,12%

$\delta^1H$ : -0,05 ppm (a) -1,03 ppm (b) und -3,01 ppm (c) a:b:c=9:8:12

$\delta^{11}B$ : -41,5 ppm,  $J_{BSn}$ : 870±30 Hz

Versuch 30: Darstellung von Trimethylstannyl(diäthylamino)-chlorboran

a) Wie bei Versuch 20 -Stickstoff unter Rühren bei 0°C-tropfte man zu 100 ml einer 0,385 mol.  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Lösung in THF 5,92 g (5,6 ml; 38,5 mmol)  $\text{At}_2\text{NBCl}_2$  zu. Man rührte weitere 2 Std. bei Raumtemperatur und fällte mit 100 ml Diäthyläther. Die Auswaage an  $\text{LiCl}$  betrug 1,7 g (100%). Bei der anschließenden Destillation wurden 4 g  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)\text{Cl}$  (40%) vom Sdp. 45-46°C/1 Torr gewonnen. Die Verbindung war luftempfindlich und thermisch äußerst zersetzlich.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BClNSn}$  (281,95)

B: 112,7 mg 4,2 ml n/10 NaOH gef. 4,03% ber. 3,84%

Cl: 163,3 mg 6,25 ml n/10  $\text{AgNO}_3$  gef. 13,55% ber. 12,58%

$\delta^{11}\text{B}$ : -45,2 ppm  $J_{\text{BSn}}$ : 890±50 Hz  $\delta^1\text{H}$ : a: -3,05 ppm  
b: -1,03 ppm  
c: -0,2 ppm  
 $\frac{a+b}{c} = 0,85$  ber. 1,11

ber. für  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)\text{Cl}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BClNSn}$  (281,95)

b) Einfacher läßt sich  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)\text{Cl}$  darstellen, wenn man  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  in Diäthyläther vorlegt und darauf ätherische  $\text{HCl}$  im Verhältnis 1:2 einwirken läßt. (Vgl. Versuch 40)

Versuch 31: Darstellung von Bis(trimethylstannyl)diäthylaminoboran

1,51 ml (1,58 g, 12,7 mmol)  $\text{At}_2\text{NBCl}_2$  tropfte man zu einer Lösung von 25,4 mmol  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  in THF, wobei man auf strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß achtete. Man führte die 2-stündige Umsetzung unter Rühren bei -60 bis -30°C durch und engte anschließend -unter Zwischenschalten einer gekühlten Falle bei 1-2 Torr und RT ein. Mit 100 ml Diäthyläther fällte man  $\text{LiCl}$  (Auswaage: 1 g; ber. 1,1 g). Die eingeeengte Lösung zeigte ein  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum mit ( $\delta^{11}\text{B}$ : -63 ppm,  $J_{\text{BSn}}$ : 670 Hz). Die Isolierung der reinen Verbindung durch Destillation gelang nicht, da sie sich zersetzte. Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum belegt das Auftreten von Zersetzungsprodukten.

Analysen:

$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{B}(\text{NAt}_2)-\text{SnMe}_3$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BNSn}_2$  (410,19)

B: 217,5 mg 5,8 ml n/10 NaOH gef. 2,89% ber. 2,64%

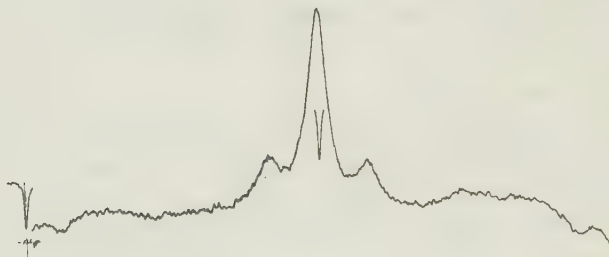


Abbildung 3:  $^{11}\text{B}$ -NMR des  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{B}(\text{NAt}_2)_2$

Versuch 32: Darstellung weiterer Stannylborane

Zusammenfassend soll über Versuche zur Darstellung weiterer Stannylborane mit nicht eindeutigem oder negativem Verlauf berichtet werden:

a) Die Umsetzung von 3 Mol  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  mit ätherischer  $\text{BCl}_3$ -Lösung (1 mol  $\text{BCl}_3$ ) bei tiefer Temperatur ( $-80^\circ\text{C}$ ) ergab nur Polymerprodukte unbekannter Zusammensetzung.

b) Erfolglos blieben Versuche, Trichlorborazol- $(\text{ClBNH})_3$  mit 3  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  zu  $(\text{Me}_3\text{SiBNH})_3$  umzusetzen.

c) 3,65 g  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2-\text{BCl}$  in 50 ml Benzol setzte man mit einer  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Lösung in THF um (20 mmol). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Benzol/THF-Lösung zeigte nach dem Einengen drei Signale bei -14,6 ppm, -23 ppm und -35,4 ppm. Die Untersuchung eines ausgefallenen festen Sn-haltigen Produkts (1 g, kein Fp.!) brachte folgende Analysenwerte:

B: 93,4 mg 3,05 ml n/10 NaOH gef. 3,53%  
 C: 1,940 mg 3,002 mg CO<sub>2</sub> 42,23%  
 H: 1,940 mg 0,826 mg H<sub>2</sub>O 4,76%

$\delta^{11}\text{B}$ : (Benzol): -14 ppm

$\delta^{11}\text{B}(\text{Ph}_2\text{O}_2\text{BCl})$ : -29,3 ppm

ber. für a) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)B-SnMe<sub>3</sub> (281,5) B: 3,83%  
 C: 38,30%  
 H: 4,61%

b) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)B-O-SnMe<sub>3</sub> (297,5) B: 3,63%  
 C: 36,38%  
 H: 4,37%

Den Analysen zufolge dürfte es sich bei der isolierten Verbindung um C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-B-O-SnMe<sub>3</sub> handeln. Zur Darstellung weiterer Stannylborane siehe Versuch 50-51.

#### Versuch 33: Umsetzung von Trimethylstannyl-bis(dimethylamino)-boran mit Chlor

In einem 100 ml Zweihalskolben legte man 5 ml Me<sub>3</sub>Sn-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (6,1 g, 23,2 mmol) in 20 ml reinem CCl<sub>4</sub> vor und fügte bei Raumtemperatur 15,4 ml einer 1,51 mol. Chlor-Lösung in CCl<sub>4</sub> langsam zu. Es erfolgt exotherme Reaktion unter Entfärbung. Nach Abziehen des Lösungsmittels gelang die Isolierung von 3,3 g (ber. 4,6 g) Me<sub>3</sub>SnCl bei 40-41°C/11 Torr, Me<sub>3</sub>SnCl und 2,5 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BCl (ber. 3,12 g) 42-43°C/11 Torr.

#### Analysen:

(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BCl (134,26)

Cl: 153,2 mg 10,7 ml n 10 AgNO<sub>3</sub> gef. 24,8% ber. 26,4%  
 B: 117,7 mg 8,15 ml n/10 NaOH gef. 7,5% ber. 8,05%

$\delta^{11}\text{B}$ : -28,0 ppm 16)

Me<sub>3</sub>SnCl: Fp. 40-41°C

#### Versuch 34: Umsetzung von Me<sub>3</sub>Sn-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Brom

5 ml (6,1 g, 23,2 mmol) Me<sub>3</sub>Sn-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden in Diäthyläther bei 0°C unter N<sub>2</sub> vorgelegt und in einer Stunde mit 3,66 g (1,16 ml, 23,2 mmol) Brom zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verlief exotherm; durch Destillation konnten 3,5 g (ber. 4,1 g)

( $\text{Me}_2\text{N}$ ) $_2\text{BBr}$  (53°/11 Torr) vom höher siedenden  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  abgetrennt werden (6 g im Rückstand).

Analysen:

( $\text{Me}_2\text{N}$ ) $_2\text{BBr}$  (178,7)

Br: 134,7 mg 7,35 ml n/10  $\text{AgNO}_3$  gef. 43,6% ber. 44,6%

$\delta^{11}\text{B}$ : -28,0 ppm Lit <sup>16)</sup>: -28,0 ppm

$\text{Me}_3\text{SnBr}$  (243,6)

Br: 102 mg 4,4 ml  $\text{AgNO}_3$  n/10 34,3% ber. 32,7%

Versuch 35: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  mit Jod

5 ml (6,1 g, 23,2 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  in 25 ml Diäthyläther, setzten sich bei Zimmertemperatur in einer schwach exothermen Reaktion mit einer ätherischen Jod-Lösung (5,99 g  $\text{J}_2$ , 23,3 mmol) unter Entfärbung zu ( $\text{Me}_2\text{N}$ ) $_2$  und  $\text{Me}_3\text{SnJ}$  um. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich mit  $^{11}\text{B}$  und IR-Daten.

( $\text{Me}_2\text{N}$ ) $_2\text{BJ}$ , 4,7 g (ber. 89%)

Sdp. 55°/10 Torr

$\delta^{11}\text{B}$ : -25,5 ppm Lit.-Wert <sup>16)</sup>: -25,0 ppm

Versuch 36: Hydrierung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  mit Wasserstoff unter Druck

Auf 8,0 ml (9,7 g, 37 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  wurden in einem 200 ml Autoklaven aus einer Stahlflasche Wasserstoffgas ( $p = 55$  at) aufgepreßt. Erst nach 2 Tagen traten in den IR-Kontrollspektren Sn-H und B-H-Banden (bei 1840 bzw. 2340  $\text{cm}^{-1}$ ) auf. Nach 24 Stunden - der Druck war dabei auf 54 atm abgesunken - ließ man den überschüssigen Wasserstoff ab. Die fraktionierte Destillation ergab 1,2 g  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und 0,6 g ( $\text{Me}_2\text{N}$ ) $_2\text{BH}$  mit den Siedepunkten bei 57° bzw. 98°, entsprechend einer rund 25 proz. Umsetzung. Der Rückstand wurde bei 200° weiter hydriert. Dabei entzog sich jedoch die Heizung des Autoklaven einer regulären Kontrolle, so daß als Endprodukte nur metallisch-graue Rückstände erhalten wurden (Sn!).

Versuch 37: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  mit tert. Butanol  
im Molverhältnis 1:1

0,8 ml (0,64 g, 8,8 mmol) tert. Butylalkohol wurden in einem mit Magnetührer, Tropftrichter und  $\text{N}_2$ -Überleitungsventil versehenen 50 ml -Zweihalskolben vorgelegt und bei  $-30^\circ\text{C}$  2,5 ml (2,8 g, 8,8 mmol) der B-Sn-Verbindung in einem Zeitraum von 1/2 Stunde zugetropft. Vom Reaktionsgemisch nahm man ein IR-Kontrollspektrum auf, das bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  eine Sn-H-Valenzschwingung aufwies, deren Intensität mit steigen-der Reaktionstemperatur anstieg. Bei der anschließenden Destillation wurden 1,4 g  $\text{Me}_3\text{SnH}$  (ber. 1,45 g), Sdp.  $58^\circ/720\text{ Torr}$ , 0,75 g  $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (ber. 0,67 g) Sdp.  $64^\circ/11-12\text{ Torr}$  und 1,2 g  $\text{B}(\text{Nät}_2)_3$  (ber. 1,34 g) Sdp.  $87-92^\circ/11\text{ Torr}$  aufgefangen.

Analysen und Charakterisierung

$\text{Me}_3\text{SnH}$ : IR-Spektrum, Sdp.  $58^\circ/740$ , Lit. <sup>36)</sup>:  $59^\circ/760\text{ Torr}$   
 $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (229,8)

B: 141,9 mg 6,15 ml n/10 NaOH 4,68% ber. 4,72%  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -15,4 ppm Lit. <sup>16)</sup> -15,5 ppm

$\text{B}(\text{Nät}_2)_3$  (226,8)

B: 98,7 mg 4,4 ml n/10 NaOH 4,82% ber. 4,77%  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -27,5 ppm Lit. -28,7 ppm <sup>16)</sup>.

Versuch 38: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  mit tert. Butylalkohol  
im Molverhältnis 1:3

2,4 ml (1,92 g, 26,4 mmol) tert. Butanol wurden -wie vorstehend- mit 2,5 ml (2,8 g, 8,8 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  zur Umsetzung gebracht. Man rührte ca. 4 St. und unterwarf danach das Gemisch der fraktionierten Destillation:

1. Fraktion: 7 g

$53-57^\circ/740\text{ Torr}$ :  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$  (ber. 8,32 g)

Sdp.  $\text{Me}_3\text{SnH}$  Lit <sup>36)</sup>:  $59^\circ/760\text{ Torr}$

Sdp.  $\text{Et}_2\text{NH}$  Lit <sup>16)</sup>:  $56^\circ/760\text{ Torr}$

2. Fraktion:

$64^\circ/11\text{ Torr}$ :  $\text{B}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (229,8)

B: 201,7 mg 9,3 ml n/10 NaOH gef. 4,99% ber. 4,72%

Das Vorliegen von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$  in der 1. Fraktion wurde a) mit einem  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleichsspektrum und b) durch Zugabe von  $\text{HCl}$  und Ausfällen von  $\text{At}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$  gesichert.

Versuch 39: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  mit Äthylalkohol im Molverhältnis 1:3

Zu 5 ml (6,1 g, 23,2 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NMe}_2)_2$  tropfte man bei  $-20^\circ\text{C}$  zunächst 1,37 ml (1,08 g, 23,5 mmol) Äthanol (über  $\text{Mg}$ -Späne getrocknet!) zu, im weiteren Verlauf der Reaktion nochmals 2,75 ml. Bereits in der ersten Phase der Umsetzung beobachtete man  $\text{Me}_2\text{NH}$ -Entwicklung. Entweichendes  $\text{Me}_2\text{NH}$  wurde in einem Erlenmeyer-Kolben in 2 n  $\text{HCl}$  aufgefangen. Verbrauch an  $\text{HCl}$  23 ml, (46 mmol). Die Normaldruckdestillation lieferte 3,0 g  $\text{Me}_3\text{SnH}$  (80%) (Sdp.  $55-58^\circ$ ) und 3,3 g  $\text{B(OAt)}_3$  (86%) (Sdp.  $50^\circ/1$  Torr)

Analysen und Charakterisierung

$\text{B(OAt)}_3$  (145,8)

B: 160,1 mg 10,7 ml n/10  $\text{NaOH}$  gef. 7,25% ber. 7,45%

Sdp. Lit.<sup>37)</sup>:  $50^\circ/0,5$  Torr

$\delta^{11}\text{B}$ : -17,9 ppm Lit.<sup>16)</sup>: -18,1 ppm

Versuch 40: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B(NAt}_2)_2$  mit  $\text{HCl}$  im Molverhältnis 1:2

3,3 g (10,3 mmol) des Stannylborans wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  in 50 ml Diäthyläther mit 10,8 ml einer 1,883 mol. ätherischen  $\text{HCl}$  unter Rühren umgesetzt, wobei sich beim Eintropfen ein weißer Niederschlag bildete. Vom entstandenen  $[\text{At}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ -Niederschlag wurde nach dem Auftauen abfiltriert (1,1 g, ber. 1,13 g) und dem Filtrat im Wasserstrahlvakuum der Äther entzogen. Auswaage des flüssigen Rückstands: 2,6 g (89,4%). Das entstandene  $\text{Me}_3\text{SnBCl(NAt}_2)_2$  erwies sich als äußerst zersetzlich.

Analysen:

1.  $[\text{At}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  (109,45)

Cl: 133,1 mg 12,2 ml n/10  $\text{AgNO}_3$  32,5% ber. 32,4%

2.  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}$  (281,95)

Cl: 144,3 mg 4,7 ml n/10  $\text{AgNO}_3$  11,7% ber. 12,58%

B: 171,3 mg 6,4 ml n/10 NaOH 4,05% ber. 3,84%

$^{11}\text{B}$ : -45,2 ppm  $J_{\text{BSn}}$ : ca. 1000 Hz

Versuch 41: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit HCl im Mol-verhältnis 1:4

Zu 5 ml  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  (6,1 g, 23,2 mmol) ließ man bei  $-30^\circ\text{C}$  51 ml einer 1,883 mol. HCl-Äther-Lösung unter kräftigem Rühren zutropfen. Es fielen 9,4 g eines zunächst weißen Niederschlags aus, der sich mit der Zeit braun färbte. Er war in Äther und anderen Lösungsmitteln unlöslich.



B: 192,1 mg 4,6 ml n/10 ml NaOH gef. 2,59% ber. 2,65%

Cl: 91,3 mg 9,0 ml n/10  $\text{AgNO}_3$  gef. 35,0 % ber. 34,8 %

B:Cl = 2,3 : 9,87 = 1 : 4,28

Versuch 42: Oxydation von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit Sauerstoff

11,4 g  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  (43,5 mmol) wurden in 50 ml Diäthyläther vorgelegt und durch die Lösung langsam über Silicagel und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Sauerstoff durchgeleitet. Beim Stehen der Lösung im Kühlschrank fielen 1,7 g  $(\text{Me}_2\text{NBO})_3$  aus, die abgefrittet wurden. Durch das Filtrat perlte man weitere 4 Stdn. Sauerstoff. Aus der Lösung fiel kein weiteres Boroxol aus. Die fraktionierte Destillation des Filtrats erbrachte 3,5 g  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  (24,4 mmol) und 6,2 g  $\text{Sn}_2\text{Me}_6$  bzw.  $\text{Sn}_2\text{OMe}_6$  (18,1 mmol).

1. Fraktion  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

Sdp.  $26-29^\circ/1-1,5$  Torr, 3,5 g

Redestillation: Sdp.  $40-41^\circ/11$  Torr, 2,8 g (19,6 mmol)

Analyse:

B: 226,8 mg 16,05 ml NaOH n/10 gef. 7,64% ber. 7,58%

2. Fraktion, Sdp.  $75-80^\circ/11$  Torr

a)  $\text{Me}_6\text{Sn}_2\text{O}$  oder b)  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  36)

Sdp. Lit. a)  $77-79^\circ/12$  Torr 36)

b)  $62-63^\circ/12$  Torr 36)



H: 6,640 mg 3,066 mg H<sub>2</sub>O 6,08% ber. 5,85%  
 4,177 mg 2,126 mg H<sub>2</sub>O 5,70%  
 N: 6,181 mg 0,587 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 11,87% ber. 13,61%  
 3,703 mg 0,361 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> 10,54%  
 B: 121,1 mg 11,4 ml n/10 NaOH 10,16% ber. 10,55%  
 MG-Best.: 89,7 mg  $\Delta$ t: 0,100° gef. 208% ber. 205,78%  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -43,7 ppm<sup>39)</sup>  
 $\delta^1\text{H}$ : - 2,5 ppm/Benzol

II. Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>S (359,88)

C: 5,918 mg 4,952 mg CO<sub>2</sub> gef. 22,83% ber. 20,20%  
 H: 5,918 mg 3,061 mg H<sub>2</sub>O gef. 5,79% ber. 5,02%

III. B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (142,81)

B: 159,2 mg 10,6 ml n/10 Na 7,2 % ber. 7,58%  
 $\delta^{11}\text{B}$ : -27,0 ppm<sup>16)</sup>

Versuch 44: Umsetzung von Me<sub>3</sub>Sn-B(NÄt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit (Ät<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BF

2,5 ml Me<sub>3</sub>Sn-B(NÄt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 1,5 g (Ät<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BF (8,8 bzw. 8,7 mmol) rührte man bei Raumtemperatur und verfolgte im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum den Reaktionsverlauf. Im ersten, nach 24 Stdn. Umsetzungsdauer aufgenommenen Spektrum konnten nur die Signale für (Ät<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BF (<sup>11</sup>B: -23,5 ppm, Lit. <sup>16)</sup>: -22,5 ppm) und Me<sub>3</sub>Sn-B(NÄt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (-40,6 ppm) ausgemacht werden. Daraufhin erhitze man 7 Stdn. auf 100°C, doch zeigte sich auch hierbei keine Veränderung.

Versuch 45: Umsetzung von Me<sub>3</sub>Sn-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiCl

2,5 ml (2,8 mmol) Me<sub>3</sub>Sn-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> versetzte man mit 5 ml Me<sub>3</sub>SiCl und ließ unter Rückfluß kochen. Nach 8 Stdn. entfernte man überschüssiges Me<sub>3</sub>SiCl im Wasserstrahlvakuum. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstands zeigte jedoch nur die Ausgangsverbindung.

Versuch 46: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  mit  $\text{Me}_4\text{P}_2$

0,125 g (1 mmol) Tetramethyldiphosphin - durch Erhitzen von  $\text{Me}_4\text{P}_2\text{S}_2$  und reduziertem Eisenpulver hergestellt - und 0,32 g (1 mmol)  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und an Hand der chemischen Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Signale der Reaktionsverlauf verfolgt. Nach 1 Stunde war zunächst nur das Signal der B-Sn-Verbindung bei -41,0 ppm zu erkennen; daneben ein kleines bei -28,7 ppm. Nach einer Woche bei Raumtemperatur wurden zwei flächengleiche Signale bei -40,8 und -28,9 ppm aufgefunden. Interessant bei der weiteren Verfolgung des Experiments war der Befund, daß nach insgesamt 5 Wochen die Intensität des Signals bei -28,9 ppm die fünffache Fläche im Vergleich zum Signal bei -40,8 ppm (B-Sn-Verb.!) aufwies.

$\delta^{11}\text{B}$ : a)  $\text{B}(\text{Nät}_2)_3$ : -28,7 ppm

b)  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$ : -41,1 ppm

$\delta^{31}\text{P}$ : a) +59 ppm (2/3 der Gesamtfläche) b) +98,0 ppm

c) + 106 ppm d) +127 ppm (klein)

Versuch 47: Photolyse von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$

1 ml  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  wurde in einem NMR-Röhrchen mit UV-Licht (Wasserkühlung) bestrahlt, wobei man nach 10 min, 2 Stdn. und 4 Stdn. ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der photolysierten Probe aufnahm.

Erst nach 4 Stdn. konnte aus dem Auftauchen zweier kleiner Signale für  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  und  $\text{B}_2(\text{Nät}_2)_4$  auf eine Spaltung der B-Sn-Bindung und anschließende Rekombination geschlossen werden. Nach weiteren 4 Stdn. war jedoch keine weitere Intensitätszunahme der neuen Signale festzustellen.

Versuch 48: Thermolyse von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$

Bei  $130^\circ$  thermolysierte man in einem NMR-Röhrchen eine Probe von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  und verfolgte anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Reaktion. Dabei zeigte sich, daß  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nät}_2)_2$  noch stabiler als  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  ist, da nach 8 Stdn. noch keine Zersetzung eingetreten war (Abb. 1 ).

Versuch 49: Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  mit  $\text{Me}_2\text{PCl}$

2,0 g  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  (7,6 mmol) legte man in einem Zweihalskölbchen in n-Pentan vor und tropfte 0,736 g  $\text{Me}_2\text{PCl}$  (7,6 mmol) zu. Der Oxydationsempfindlichkeit des  $\text{Me}_2\text{PCl}$  wegen arbeitete man in einem besonders gut gereinigten Stickstoffstrom bei  $-25^\circ\text{C}$ . Unmittelbar nach der Zugabe des  $\text{Me}_2\text{PCl}$  nahm man ein  $^{11}\text{B}$ -Spektrum auf, welches Signale bei  $-38,8$  ppm und  $-27,1$  ppm zeigte. Es war außerdem ein weißer Niederschlag ausgefallen, der sich beim Abfiltrieren in der Fritte jedoch größtenteils verflüssigte. Vom Filtrat ließ man erneut ein  $^{11}\text{B}$ , ein  $^1\text{H}$  und ein  $^{31}\text{P}$ -Spektrum aufnehmen. Die erhaltenen Daten sind nachfolgend zusammengefaßt und zugeordnet.

- 1)  $\int^{11}\text{B}$ : 1 Signal bei  $-27,6$  ppm
- 2)  $\int^{31}\text{P}$ : 1 Signal bei  $+59,3$  ppm
- 3)  $\int^1\text{H}$ : a)  $-0,048$  ppm  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$   
           b)  $-0,087$  ppm  $-$   
           c)  $-0,22$  ppm  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$   
           d)  $-0,06$  ppm  $\text{Me}_3\text{SnCl}$   
           e)  $-1,082$  ppm  $\text{Me}_2\text{P-B}(\text{NMe}_2)_2$   
           f)  $-2,51$  ppm  $\text{Me}_2\text{P-B}(\text{NMe}_2)_2$   
           g)  $-2,69$  ppm  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$

Ergänzend zu diesem Versuch wurde 1 mmol  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  mit 1 mmol  $\text{Me}_2\text{PCl}$  im NMR-Röhrchen umgesetzt. Das  $^{11}\text{B}$ -Spektrum zeigte mit einem Signal bei  $-27,9$  ppm eine einzige B-Verbindung an.

Versuch 50 : Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  mit B-Chlor-dithiaborolan

Zu 28 ml einer 0,69 m Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  in Tetrahydrofuran (19,4 mmol) wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  1,68 g (19,4 mmol) B-Chlor-dithiaborolan langsam zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde danach 2 Stdn. weitergerührt, von ausgefallenem  $\text{LiCl}$  abgefrittet und nach Einengen des Lösungs-

mittels im Ölpumpenvakuum destilliert. Bei 26°C/0,5 Torr ging B-Methyldithiaborolan<sup>+</sup> über, deren Ausbeute nach der Redestillation 2,0 g (80%) betrug.

$\delta^{11}\text{B}$  -69,0 ppm (scharfes Signal!)

$\delta^1\text{H}$  a: -0,483 ppm b: -2,80 ppm a:b = 1,30 ber. 1.33<sup>+</sup>

In einer Probe, die vor der Destillation der Reaktionslösung entnommen wurde, zeigten sich im  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum folgende Signale bei  $\delta^{11}\text{B}$ :

a: -73,8 ppm b: -64,2 ppm c: -50,8 ppm

a:b:c = 4:2:1,5

Versuch 51 : Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  mit  $(\text{Me}_2\text{N})^t\text{BuBBr}$

4,1 g ( $\text{Me}_2\text{N})^t\text{BuBBr}$  (21,4 mmol) tropfte man bei -78°C unter Stickstoff zu einer kräftig gerührten Lösung von 21,4 mmol  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  (20 ml einer 1,07 m Lösung in THF). Die Reaktionslösung hellte sich zunächst unter Ausfallen von LiBr (3,0 g, ber. 1,86 g) auf; das Filtrat zeigte jedoch eine tiefe Braun- bis Rotfärbung. Bei der Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ging die Hauptfraktion (1,3 g) bei 55-56°C/0,5 Torr über. Nach dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Kontrollspektrum lagen in dieser Fraktion drei Verbindungen vor. Dieser Befund wurde durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt, denn neben dem zu erwartenden Dublett für die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppierung eines  $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NMe}_2)^t\text{Bu}$ , einem Signal für die tert.-Butylgruppe und die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe wurde eine weitere tert.-Butylgruppe, sowie zwei  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppierungen angezeigt. Die Integration der Signale, die der erwarteten Verbindung zugeordnet wurden, entsprach fast den berechneten Flächenverhältnissen.

Die im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufgefundenen Signale bei  $\delta^{11}\text{B}$  -55,5 ppm (a), -30,0 ppm (b) und -22,5 ppm (c) standen im Verhältnis a:b:c = 5:2:2.

B: 73,5 mg 6,9 ml gef. 10,15% ber. 9,15%.

Die Durchführung weiterer Analysen war aufgrund des spezifischen Geruchs der Verbindung unzumutbar.

Versuch 52 : Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit B-Chlorborolanen

2,4 g (20,2 mmol) B-Chlor-2-Methylborolan - in 10 ml n-Hexan gelöst - tropfte man unter heftigem Rühren zu 19 mmol  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  in n-Hexan. Es fielen 4 g eines schmierigen Niederschlags aus (ber. 3,92 g für  $\text{LiCl}$ ). Im Filtrat blieb nach dem Eindampfen kein Rückstand. Das schmierige Produkt war keiner Analyse zugänglich. Seine benzolische Lösung zeigte im  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum zwei Signale bei -31,5 ppm (scharf) und bei -53 ppm (breit). Der honigähnliche Rückstand ließ keine Weiterverarbeitung zu. Beim Lösen des bei der Umsetzung angefallenen Produkts in Benzol blieb ein weißer Festkörper (die Analysen:

Cl: 70,9 mg 107,8 cm Gef. 48,3%,

B : 171,2 mg Ausl.: 3,45 ml n/10 NaOH gef. 2,18% )

zurück; für das 1:1 - Addukt errechnete Werte = Cl: 18,73%,

B: 5,71%. Aufgrund der Analysenwerte und der Spektren schließen wir das Vorhandensein einer Adduktverbindung aus.

Zu 37 ml einer 0,42 m Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  in n-Hexan tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer Stickstoffatmosphäre 1,6 g B-Chlorborolan ( mmol), das zuvor in 30 ml Benzol gelöst worden war. Es fielen 0,61 g eines weißen Festkörpers an (ber.  $\text{LiCl}$ : 0,57 g), in dem sowohl  $\text{Cl}^-$  als auch die Anwesenheit einer B-haltigen, reduzierenden Komponente festzustellen war. Im  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum des Filtrats zeigten sich Signale bei -42,5 ppm, -61,0 ppm und -92,3 ppm (entsprechend 80% der Intensität aller Borsignale). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegten die Anwesenheit von Methylengruppen des Borolan-Rings sowie von Silylgruppen. Eine Trennung der Reaktionsprodukte gelang jedoch nicht.

Versuch 53 : Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$

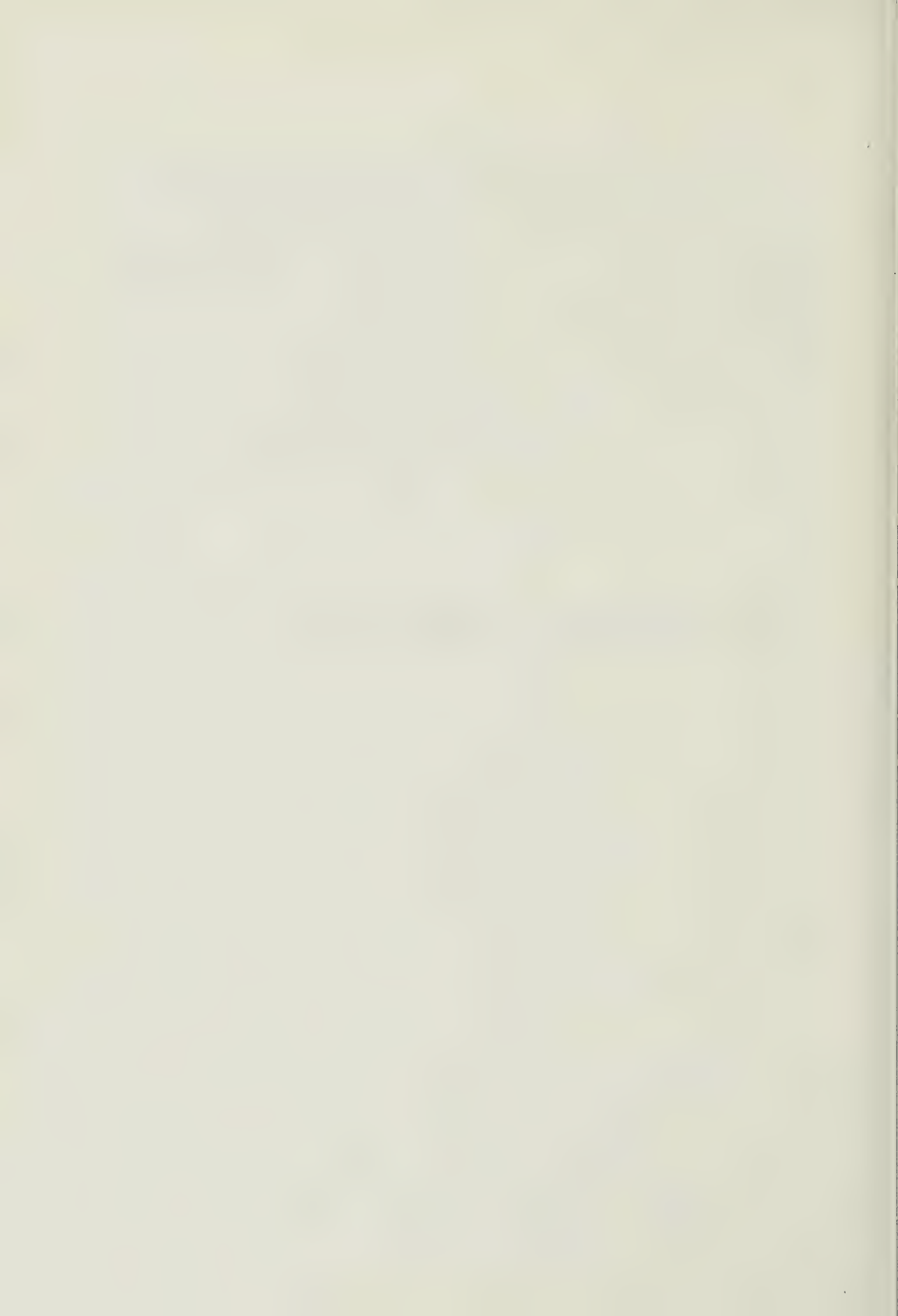
a) mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ : 1,8 g Bis(trimethylsilyl)quecksilber löste man in 10 ml Diäthyläther (5,15 mmol) und rührte mit 4,48 g (4,5 ml, 31,5 mmol) Bis(dimethylamino)borchlorid. Die gelbe Färbung der Silylquecksilberverbindung verschwand unter Bildung von Hg-Tröpfchen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigten jedoch nur  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  an (-27,7 ppm und -28,2 ppm für

Bis(dimethylamino)borchlorid<sup>16)</sup>). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren war die Bildung von Silylverbindungen festzustellen.

b) mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ : 2,1 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  (6,0 mmol) löste man in 20 ml Benzol und rührte mit 5,5 g (29,1 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum war auch nach Tagen als einziges Signal nur das von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$  bei -28,3 ppm festzustellen<sup>16)</sup>, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutete die unveränderte Lage der  $\text{CH}_3\text{N}$ -Protonen (-2,52 ppm<sup>16)</sup>) ebenfalls auf das Ausbleiben einer Reaktion hin. Ähnlich wie im ersten Versuch stellte man mehrere Trimethylsilylgruppen fest, die bei der Zersetzung von  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$  entstanden sein müssen.

c) mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BJ}$ : Verlauf wie unter a und b !

## VI. Diskussion der Bindungsverhältnisse



## VI. Diskussion der Bindungsverhältnisse

### 1. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten der Silylborane

Beim Vergleich der Silylborane,  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NR}_2)_2$ , mit den Bis(dimethylamino)boranen  $\text{XB}(\text{NR}_2)_2$  ( $\text{X} = \text{NR}_2, \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{PR}_2, \text{Ph}$  siehe Tabelle 2) fällt auf, daß die Silylgruppe die stärkste Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -nmr-Signals zu tiefem Feld bedingt. Verglichen mit  $\text{X} = \text{Me}$  ergibt sich eine um 2 ppm, mit  $\text{X} = \text{t-C}_4\text{H}_9$  keine\* und verglichen mit  $\text{X} = \text{H}$  eine um 7 ppm geringere Abschirmung. Während bei der Alkylsubstitution der Verlust an  $\pi$ -Elektronendichte am B-Atom bzw. der Verlust an Symmetrie der Ladungsverteilung für den Abschirmungsverlust verantwortlich gemacht wurde, ist bei der Diskussion der nmr-Daten der Silylborane zu beachten, daß das Siliziumatom wesentlich elektropositiver (1,74) als kohlenstoff (2,5) und annähernd den gleichen Wert wie das Boratom hat (2,01). Daraus läßt sich ableiten, daß der auftretende, wenngleich nur geringfügige, Elektronenabzug am Bor andere Ursachen haben muß.

Auch die Differenz der  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{Cl})(\text{NR}_2)$  und  $\text{MeBCl}(\text{NR}_2)$  beträgt 2 ppm; dies legt nahe, daß die Substituenteneinflüsse von  $\text{SiMe}_3$  einerseits und  $\text{Me}$  andererseits doch in etwa gleich sind.

Die Einführung einer zweiten Trimethylsilylgruppe an das Boratom bewirkt eine deutlichere Tieffeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -nmr-Signale ( $\Delta\delta = 12$  ppm bezogen auf  $\text{Me}_2\text{B-NR}_2$ ).

Tabelle 2:  $\delta^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten  $^{11}\text{B}$  einiger Bis(dimethylamino)borane,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$  in ppm, bezogen auf ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Standard

| $\text{X} = \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ | tert.-Bu | $\text{SiMe}_3$ |       | Me    | Ph    | H     | Cl    |
|---------------------------------------|----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -36,5                                 | -36,1    | -36,1           | -35,9 | -34,0 | -32,4 | -28,7 | -28,0 |

\* ) Die starke Verdrillung des  $\text{BNC}_2$ -Systems gegen die CBN-Achse führt zu einer Minderung der B-N- $\pi$ -Wechselwirkung und damit zu einer unerwarteten Tieffeldverschiebung.

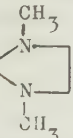
Wir nehmen für die B-Si-Bindung einen geringfügigen  $\pi$ -Anteil an und vermuten, daß die Verdrillung von  $R_2N$ -Gruppen mit der damit verbundenen (BN) $\pi$ -Bindungsschwächung eine weitere Ursache für die beobachtete Tieffeldverschiebung sein muß.

Die wichtigste Erkenntnis wird aus den  $\delta^{11}B$ -Daten der Silylborane mit cyclischen Bor-Resten gewonnen (Tabelle 3). Zum einen wird nachgewiesen, daß die Stabilisierung der B-Si-Bindung nicht allein durch  $NR_2$ -Gruppen - aufgrund zu formulierender B-N- $\pi$ -Bindungsbeiträge - erfolgen kann, sondern daß auch der Sauerstoff und der Schwefel zur Bindungsstabilisierung befähigt sind. Zum anderen ergeben sich beim Vergleich mit den Verbindungen der Tabelle 4 Verschiebungsdifferenzen, die eine Deutung durch die Diskussion von Si-d-Orbitalbeiträgen an der B-Si-Bindung möglich machen.

Tabelle 3:  $\delta^{11}B$ -Daten einiger Silylborane, bezogen auf  $BF_3 \cdot OAt_2$  als ext. Standard

| Verbindung                          | $\delta^{11}B$ [ppm] | $\Delta \delta^{11}B$ [ppm] |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| $Me_3Si-B(NMe_2)_2$                 | -36,3                | +13,9                       |
| $Me_3Si-B(NMe_2)Cl$                 | -41,3                | + 8,9                       |
| $Me_3Si-B(NMe_2)^tBu$               | -51,3                | - 1,1                       |
| $Me_3Si-B(NMe_2)Me$                 | -50,2                | 0                           |
| $Me_3Si-B(NMe_2)OMe$                | -35,8                | + 6,4                       |
| $Me_3Si-B(NMe_2)O^tBu$              | -32,2                | +18                         |
| $Me_3Si-B(NMe_2)SMe$                | -46,9                | + 3,3                       |
| $Me_3Si-B(O^tBu)_2$                 | -31,5                | + 8,7                       |
| $Me_3Si-B(OMe)_2$                   | -34,5                | + 3,7                       |
| $Me_3Si-B(NAt_2)-SiMe_3$            | -56,4                | - 6,2                       |
| $(Me_2N)Me_3SiB-BSiMe_3(NMe_2)$     | -59,5                | - 9,3                       |
| $(Me_3Si)_2B(NMe_2)$                | -57,6                | - 7,4                       |
| $(Lt_2N)(Me_3Si)B-B(SiMe_3)(NEt_2)$ | -59,5                | - 9,3                       |

Tabelle 4 :  $^{11}\text{B}$ -Daten (in ppm) einiger B-silylierter Borolane und Borolidine sowie vergleichbarer Verbindungen

| Verbindung                                                                              | X = SiMe <sub>3</sub> | X = H | X = Me      | X = t-Bu |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------|-------------|----------|
| X - B  | -34,4                 | -28,7 |             |          |
| X - B  | -72,8                 | -61,3 | -67,3       | -70,1    |
| X - B  | -32,9                 | -28,3 | *) -31,6 *) | -32,5    |

\*) K. .Niedenzu J.OMC 52,297(1973).

Von den Halogenosilylboranen vom Typ  $\text{Y}_3\text{Si-BX}_2$  mit Y = F, Cl und X = F, Cl sind  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten bekannt. Dabei fand man für die Verbindungen  $\text{F}_3\text{Si-SiF}_2\text{-BF}_2$  (I) und  $\text{F}_3\text{Si-SiF}_2\text{-SiF}_2\text{-BF}_2$  <sup>15)</sup> (II) Werte, die in der gleichen Größenordnung wie jene für  $\text{F}_2\text{B-BF}_2$  bzw.  $\text{H-BF}_2$  liegen (siehe Tabelle 5).

Für I fand man ein breites 1:2:1-Triplett,  $J_{\text{BF}} = 122$  Hertz, das die Anwesenheit einer  $\text{BF}_2$ -Gruppierung belegt und damit die Struktur  $\text{Fe}_3\text{Si-BF-SiF}_3$  eindeutig ausschließt. Die Kopplungskonstante ist erstaunlich hoch und könnte eine aufgeweitete FBF-Bindung anzeigen. Sie ist vergleichbar mit  $J_{\text{BF}}$  von  $\text{CH}_3\text{BF}_2$ , dessen B-Atom allein etwas weniger abgeschirmt ist als das der Fluosilylborane. Alle Daten stehen jedoch in guter Übereinstimmung mit einer hohen BF-Bindungsordnung.

Tabelle 5:  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten einiger Silylborane vom Typ  $\text{Y}_3\text{Si-BX}_2$  und analoger Verbindungen  $\text{X-BF}_2$

| Verbindung                                           | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] | Kopplungskonstanten<br>[Hz] |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{F}_3\text{Si-SiF}_2\text{-BF}_2$              | -23,4                       | $J_{\text{BF}} : 122$       |
| $\text{F}_3\text{Si-SiF}_2\text{-SiF}_2\text{-BF}_2$ | -24,5                       | —                           |
| $\text{F}_2\text{B-BF}_2$                            | -23,0                       | —                           |
| $\text{H-BF}_2$ <sup>16)</sup>                       | -23,6                       | $J_{\text{BF}} : 84$        |
| $\text{Me-BF}_2$ <sup>16)</sup>                      | -28,2                       | $J_{\text{BF}} : 120$       |
| $\text{F-BF}_2$ <sup>16)</sup>                       | -11,6                       | $J_{\text{BF}} : 15$        |

## 2. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten tetrakoordinierter Silylborane

In allen bisher beschriebenen Silylboranen waren die Boratome stets  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, was die -gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$  als Standard gemessenen- "negativen Verschiebungen" eindeutig belegen. Der Übergang des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratoms in den -tetravalenten-  $\text{sp}^3$ -Hybridzustand ist in der Regel durch eine Hochfeldverschiebung charakterisiert.

Aufgrund von Beobachtungen bei der Darstellung der Silylborane mußte man annehmen, daß die Reaktion über Zwischenkomplexe mit  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Bor abläuft. Direkte Hinweise liefern die  $^{11}\text{B}$ -Spektren der Reaktionslösungen bzw. Lösungen der festen Niederschläge (zusammen mit  $\text{LiCl}$ ), die Signale im "positiven Bereich" der  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren (siehe Tabelle 8) zeigen, die zunächst den vermuteten Zwischenkomplexen zugeordnet wurden. Da aber der Einfluß der verschiedenen Liganden am Boratom größere Unterschiede in den  $\delta^{11}\text{B}$ -Werten bewirken müßten, stets aber  $\delta^{11}\text{B}$  um +21 ppm liegt, ist es wahrscheinlicher, daß dieses Signal von einer einzigen Borspezies herrührt. Der Lage des Signals nach sollte dies  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  sein. Dieses Tetramethylborat könnte sich aus  $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$  bilden, z.B. nach  $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{LiCH}_3 + \text{LiSi}_2(\text{CH}_3)_5$ .

Tabelle 6:  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte im "positiven Bereich", die bei der Untersuchung von Reaktionslösungen (LM: n-Hexan) beobachtet wurden.

| Reaktionspartner                                           | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Me}_2\text{BBr} + \text{LiSiMe}_3$                  | +21,4                       |
| $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2\text{)Cl} + \text{LiSiMe}_3$ | +21,8                       |
| $(\text{Ät}_2\text{N})\text{BCl}_2 + \text{LiSiMe}_3$      | +20,2                       |
| $(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}_2 + \text{LiSiMe}_3$      | +21,8                       |
| $(\text{Me}_2\text{N})^t\text{BuBCl} + \text{LiSiMe}_3$    | + 8,3                       |

### 3. $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten der Stannylborane

Beim Vergleich der  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (Tabelle 9) von Trimethylstannyl-dialkylamino-boranen mit  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{B}$  bzw.  $\text{RB(NR}_2)_2$  fällt auf, daß die Substitution einer  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe durch eine  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe zu einem Abschirmungsverlust von 12 ppm führt.

Dieser Effekt gleicht dem durch Alkyl- bzw. Silylsubstitution hervorgerufenen. Er belegt eindeutig den Verlust an Elektronendichte am Boratom. Bei den Alkyl-bis(dialkylamino)-boranen liegt  $\delta^{11}\text{B}$  um -34,0 ppm, bei tert. Butyl-bis(dimethylamino)-boran sogar schon bei -36,1 ppm. Sperrige Alkylgruppen entschirmen somit mutmaßlich durch stärkere Verdrillung der  $\text{BNC}_2$ -Ebene, was zur Schwächung der  $\text{BN}-\pi$ -Bindung führt. Somit erbringt eine  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe, verglichen mit R eine um 3 bis 5 ppm geringere Abschirmung. Da Sn elektropositiver als C ist, müßte die Stannylgruppe eigentlich eine Erhöhung der Elektronendichte am Boratom zur Folge haben. Da dies nicht der Fall ist, kann einerseits nur die Verdrillung der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen und ein geringer  $\pi$ -Anteil in der B-Sn-Bindung die Ursache für die geringere

Abschirmung sein (siehe auch Diskussion der Silylborane). Denselben Effekt beobachtet man auch bei den Cl-haltigen Produkten. Der Abschirmungsverlust durch die Einführung der Trimethylstannylgruppe bezogen auf  $\text{MeBCl}(\text{NR}_2)$  beträgt wieder 5 ppm, bezogen auf  $\text{t-BuBCl}(\text{NMe}_2)$  immerhin noch 3 ppm. Er wächst dramatisch an bei  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{BNat}_2$  ( $\Delta\delta = 18$  ppm).

Zur Deutung können mesomere Effekte in Form von  $\text{pd}(\pi)$ -Wechselwirkungen wie bei den Silylboranen einbezogen werden, jedoch haben wir noch keine zusätzliche Stütze für diese Erklärung.

Bei allen Stannylboranen beobachtet man eine Sn-B-Spin-Spin-Kopplung. Die Breite der Satelliten-Signale erlaubt allerdings nicht die Kopplungskonstante genau anzusetzen. Aus diesem Grund ist auch der Unterschied zwischen  $J_{117\text{Sn } 11\text{B}}$  und  $J_{119\text{Sn } 11\text{B}}$  nicht zu differenzieren.

Der Vergleich von analogen Silyl- und Stannylboranen lehrt, daß die Trimethylstannyl-Gruppe einen stärkeren Abschirmungsverlust bewirkt als die  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen. Die Trimethylgermylgruppe nimmt zwischen der Silyl- und der Stannylgruppe keine Mittelstellung ein, sondern ruft die größte Tieffeldverschiebung - in Übereinstimmung mit seiner Elektronegativität am Boratom hervor. Die geringsten  $\delta^{11\text{B}}$ -Unterschiede zeigen sich zwischen den beiden Borolansystemen, in denen die Verschiebung primär von der Molekülsymmetrie des Gerüsts und nicht von dem Liganden am Boratom abhängig zu sein scheint.

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und Kopplungs-  
konstanten einiger Trimethylstannylborane

| Verbindung                                                                                                                        | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] | $J_{\text{BSn}}$ [Hz] |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$                                                                                          | -39,0                       | $950 \pm 20$          |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$                                                                                          | -41,0                       | $870 \pm 30$          |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)\text{Cl}$                                                                                   | -45,2                       | $890 \pm 50$          |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$                                                                                   | -44,5                       | $890 \pm 30$          |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)^t\text{Bu}$                                                                                 | -56                         | -                     |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \quad ^*)$                            | -73,8                       | -                     |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad ^*)$ | -34,7                       | keine Kopplung        |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad ^*)$ | -35,3                       | keine Kopplung        |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{BNAt}_2 \quad ^*)$                                                                                 | -63,0                       | $670 \pm 50$          |

\*) Nur als "Rohprodukt" in Lösung gemessen, da sich die Verbindungen bei der Destillation zersetzen.

Tabelle 8:  $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von Trimethylsilyl-, -germyl- und -stannylboranen

| Verbindung                                                                                                                     | E = Si [ppm] | E = Ge [ppm] | E = Sn [ppm] | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ / ppm |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------|
| $\text{Me}_3\text{E}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$                                                                                 | -36,2        | -42,5        | -39,0        | 2,8                               |
| $\text{Me}_3\text{E}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$                                                                          | -41,3        | -            | -44,5        | 3,2                               |
| $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{B}-\text{NEt}_2$                                                                                 | -57,0        | -            | -63,0        | 6,0                               |
| $\text{Me}_3\text{E}-\text{B}(\text{NMe}_2)^t\text{Bu}$                                                                        | -51,3        | -            | -56,0        | 4,7                               |
| $(\text{Me}_3\text{E})_2(\text{NMe}_2)_2\text{B}_2$                                                                            | -59,5        | -59,8        | -            | -                                 |
| $\text{Me}_3\text{E}-\text{B} \begin{cases} \text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ | -32,9        | -            | -35,3        | 1                                 |
| $\text{Me}_3\text{E}-\text{B} \begin{cases} \text{S}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{cases}$                     | -72,5        | -            | -73,8        | 1,3                               |

#### 4. $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Silylborane

Die Protonenresonanzspektren der Silylborane sind außerordentlich einfach. In keinem Fall fanden wir eine Abweichung von den erwarteten Spektren. Während sich die Lage des  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonensignals bei den verschiedenen Verbindungen nicht ändert, findet man in der Reihe  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{X}$  für die  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen eine deutliche Tieffeldverschiebung in der Reihe  $\text{X} = \text{O}^t\text{Bu}, \text{Cl}, \text{SCH}_3, ^t\text{Bu}$  (Tabelle 9). Dies steht in Übereinstimmung mit der Tieffeldverschiebung bei der  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanz. (Siehe Abb. 2: Korrelation von  $\delta^{11}\text{B}/\delta^1\text{H}$ -Werten)

Tabelle 9:  $^1\text{H}$ -kernresonanzspektren einiger Silylborane,  
 $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{X}^*$

| X =                   | $\delta^1\text{H}[\text{ppm}]-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | $\delta^1\text{H}[\text{ppm}]-\text{X}$ | $\delta^1\text{H}[\text{ppm}]-\text{NMe}_2$ |
|-----------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{O}^t\text{Bu}$ | -0,05                                                   |                                         | -2,70                                       |
| Cl                    | -0,116                                                  |                                         | -2,82                                       |
| $\text{SCH}_3$        | -0,133                                                  |                                         | -2,86                                       |
| $^t\text{Bu}$         | -0,133                                                  |                                         | -2,94                                       |
| $\text{NMe}_2$        | -0,13                                                   |                                         | -2,70                                       |

\* ) gemessen gegen int. TMS

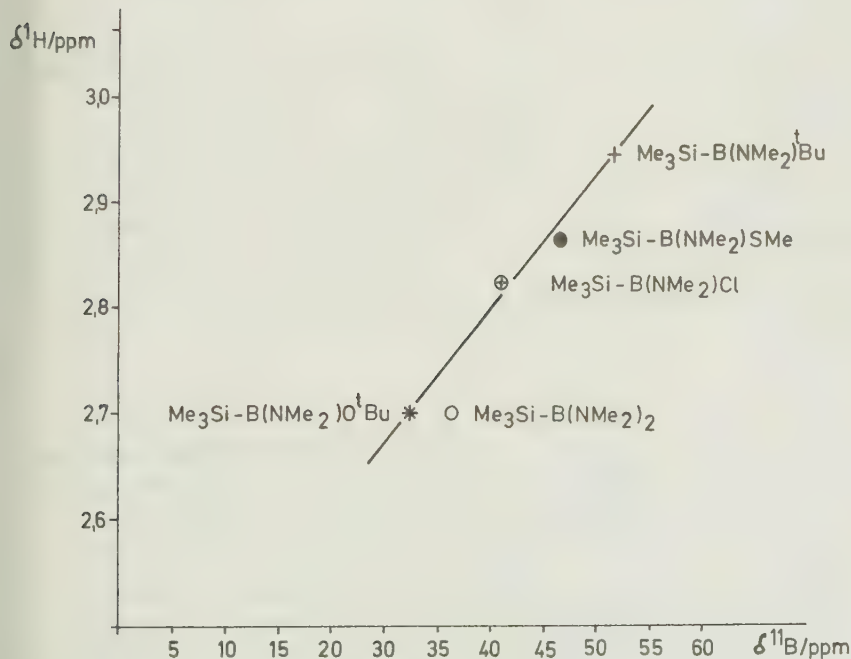


Abb. 2 : Korrelation von  $\delta^{11}\text{B}/\delta^1\text{H}$ -Werten einiger Silylborane  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{X}$

In den Silylboranen vom Typ  $\text{Me}_3\text{Si-BX}(\text{NR}_2)$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) sind die beiden R-Gruppen des Dialkylaminorestes nicht mehr äquivalent, da bekanntlich die BN-Bindung eine Rotationsschwelle von 10-21 kcal/Mol besitzt<sup>48</sup>). Daher beobachtete man bei diesen Verbindungen eine Aufspaltung der Signale.

Die Silylborane vom Typ  $\text{Me}_3\text{Si-BX}_2$  mit  $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$  bzw. jene mit cyclischen Boranresten lieferten ebenfalls Erwartungsspektren (Tabelle 10) in den jeweils berechneten Flächenverhältnissen.

Tabelle 10:  $\delta^1\text{H}$ -Kernresonanzdaten einiger Silylborane  $\text{Me}_3\text{Si-BX}_2$

| Verbindung                                                                                                                                                                                                                  | $\delta^1\text{H/ppm} -\text{SiCH}_3$ | $\delta^1\text{H/ppm} -\text{X}$                                  | X =                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{OCH}_3)_2$                                                                                                                                                                                    | -0,05                                 | -3,55                                                             | $\text{OCH}_3$        |
| $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{O}^t\text{Bu})_2$                                                                                                                                                                             | -0,05                                 | -1,23                                                             | $\text{O}^t\text{Bu}$ |
| $\text{Me}_3\text{Si-B} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{O-CH}_2 \end{array}$                                                                                                                 | -0,075                                | -4,04                                                             | $\text{OCH}_2$        |
| $\text{Me}_3\text{Si-B} \begin{array}{l} \diagup \text{S-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$                                                                                                                 | -0,258                                | -2,65                                                             | $\text{SCH}_2$        |
| $\text{Me}_3\text{Si-B} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \\   \\ \diagdown \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | -0,133                                | $\text{X}_1=\text{NCH}_2:-2,90$<br>$\text{X}_2=\text{NCH}_3:-2,5$ |                       |

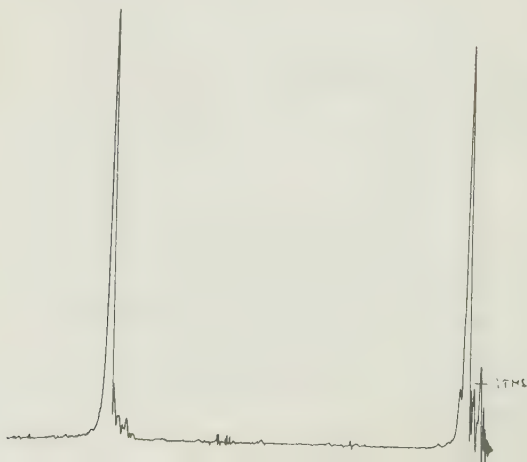


Abb. 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$



Abb. 5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNat}_2$

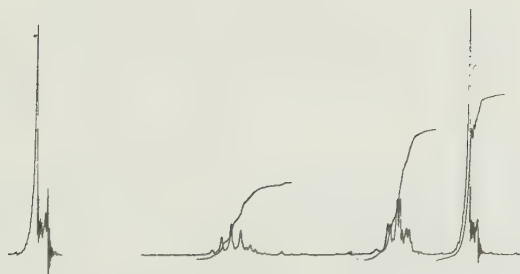


Abb. 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $(\text{NAt}_2)_2(\text{SiMe}_3)_2\text{B}_2$

## 5. $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Stannylborane

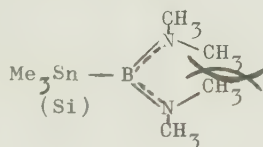
Sowohl  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  wie  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nat}_2)_2$  lieferten ganz einfache  $^1\text{H}$ -nmr-Spektren, womit im ersten Falle das von Hermannsdörfer <sup>8)</sup> beschriebene PMR-Spektrum von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  bestätigt werden konnte. Die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Protonen zeigten ein einziges Signal bei -2,62 ppm, während das Signal der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe bei -0,04 ppm erscheint. Das Flächenverhältnis der beiden Protonengruppierungen beträgt  $\text{Me}_3\text{Sn}:(\text{Me}_2\text{N})_2 = 3:4$  (Abb.4)  $J_{\text{SnCH}}$  betrug 42 Hz. Von der Verbindung nicht abtrennbar waren 5%  $\text{Sn}_2\text{Me}_6$  und 5%  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ .



Abbildung 7 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$

Das Spektrum des  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{Nat}_2)_2$  ist durch drei Signalgruppen im Verhältnis 8:12:9 gekennzeichnet. Das Quadruplett der  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -Gruppe erscheint bei -3,06 ppm, das Triplet bei -1,07 ppm und jenes für die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppierung wieder bei -0,04 ppm.  $J_{\text{SnCH}}$  wurde zu 40,5 Hz bestimmt. Eine getrennte Beobachtung von  $J_{^{117}\text{SnH}}$  -  $J_{^{119}\text{SnH}}$  war nicht möglich. Somit sind die  $J_{\text{SnCH}}$ -Werte sehr viel kleiner als bei anderen Trimethylstannanen <sup>45)</sup>.

Bei Stannylboranen vom Typ  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NR}_2)_2\text{X}$  tritt die erwartete Aufspaltung der  $\text{R}_2\text{N}$ -Protonen auf. Die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen in  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  und  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  liefern im  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum je ein Singulett in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die freie Drehbarkeit der Methylgruppen um die B-N-Bindung nicht unterbunden ist, obgleich der B-N-Bindung Doppelbindungscharakter zukommt, der zu einiger Fixierung der Bindung führen könnte:



In der Reihe  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  ( $\delta^1\text{H}$ : -2,26 ppm),  $\text{nBuB}(\text{NMe}_2)_2$  (-2,43 ppm),  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (-2,58 ppm),  $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$  (-2,62 ppm) und  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$  (-2,67 ppm) induziert die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe den größten Abschirmungsverlust der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Protonen, wobei die Frage zunächst unbeantwortet bleibt, ob dies auf eine Schwächung oder auf den induktiven Effekt der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppierung zurückzuführen ist.

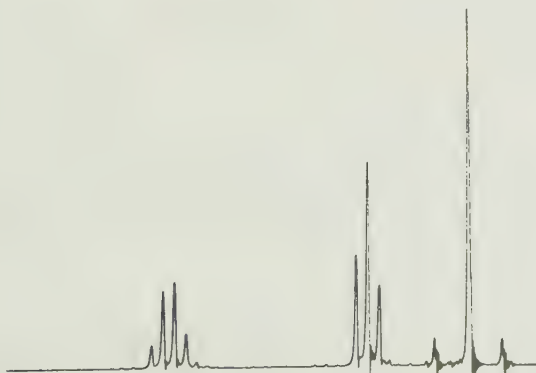


Abb.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$

6.  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren der Silyl- und Stannylborane

Die Gesamtabschirmung eines Kernes wird nach Seika und Slichter <sup>16)</sup> durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_N$$

Darin ist  $\sigma_d$  ein diamagnetischer Term,  $\sigma_p$  ein paramagnetischer, der die Störungen der kugelsymmetrischen Umgebung um den Kern durch die Bindungen darstellt, und  $\sigma_N$  schließlich ein Term, der die Anisotropieeffekte im Gesamt-molekül beschreibt.

Beim Übergang von den Tris(amino)-boranen  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$  zu den Aminodialkyl-boranen  $\text{R}_2\text{B}(\text{NR}_2)$  stellte man sowohl durch  $^{11}\text{B}$ -als auch durch  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzmessungen fest <sup>17)</sup>, daß die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff zunimmt, was einer Zunahme des  $\sigma_p$ -Terms entspricht.

Das  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzsignal von  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  erfährt dementsprechend eine Tieffeldverschiebung von +365 ppm auf +296 ppm, wenn man zwei  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen gegen zwei  $\text{Me}$ -Gruppen austauscht, entsprechend einer zunehmenden Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch die  $\text{BN}-\pi$ -Bindung. Wenngleich die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanz die Änderung der  $\pi$ -Ladungsdichte ebenfalls sichert, erweist sich die  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanz jedoch als das bessere Kriterium zur Beurteilung der  $\pi$ -Rückbindung in den Aminoboranen  $(\text{R}_2\text{N})\text{BXI}$ , wenn X und Y ebenfalls zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen befähigte Liganden sind, da die  $^{11}\text{B}$ -Resonanz nur die Gesamtsumme aller Einflüsse am Boratom beschreibt, die  $^{14}\text{N}$ -Resonanz aber Auskunft über die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom und damit über die Elektronendichte an diesem Atom geben kann.

Bei den  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzuntersuchungen der Aminosilyl- und Stannylborane ging es darum, die noch unzureichenden Aussagen der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bezüglich einer  $\text{pd}(\pi)$ -Wechselwirkung zwischen B und Si bzw. Sn durch Beobachtungen der am Boratom gebundenen Stickstoffatome zu erweitern:

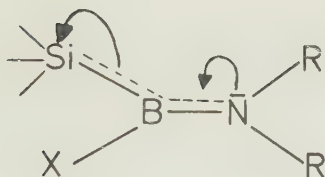


Tabelle 11:  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten einiger Bis(amino)borane,  $\text{XB}(\text{NMe}_2)_2$

| Verbindung                              | $\delta^{14}\text{N}$ [ppm] | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] |
|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Et}_2\text{PB}(\text{NMe}_2)_2$  | +310                        | -36,1                       |
| $^t\text{BuB}(\text{NMe}_2)_2$          | +338                        | -36,4                       |
| $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)_2$ | +320                        | -36,1                       |
| $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NMe}_2)_2$ | +310                        | -39,0                       |
| $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$            | +340                        | -33,5                       |
| $\text{nBuB}(\text{NMe}_2)_2$           | +333                        | -34,5                       |

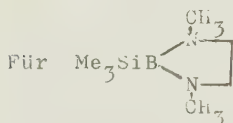
Das Einführen eines Chloratoms an das Boratom erbringt in  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  eine N-Entschirmung um 37 ppm verglichen mit  $^t\text{BuB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ .

Tabelle 12:  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten einiger Dialkylamino-chlor-borane

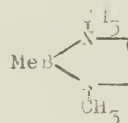
| Verbindung                                            | $\delta^{14}\text{N}$ [ppm] | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Et}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$            | +298                        | -39,5                       |
| $^t\text{Bu}(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}$          | +290                        | -40,5                       |
| $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$        | +253                        | -43,7                       |
| $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$        | +245                        | -44,5                       |
| $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{N}^t\text{At})\text{Cl}$ | +209                        | -45,2                       |

In den gemischten Silyl- bzw. Stannyldiäthylaminoborboranen setzt sich dieser Trend fort, wobei ein Teil der beobachteten Tieffeldverschiebung zu Lasten der Äthylgruppe geht.

Arheblich größere Tieffeldverschiebungen ergeben sich bei den Diazaborolidin-Systemen (Tabelle 13).

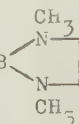


ergibt sich im Vergleich zu



eine Tieffeldverschiebung des  $^{14}\text{N}$ -Resonanzsignals um 54 ppm. Dieser enorme Unterschied dokumentiert unseres Erachtens eine  $d_{\pi}(\pi)$ -Wechselwirkung zwischen Si und B, d.h. eine Zunahme der B-N- $\pi$ -Wechselwirkung durch bessere Delokalisierung, bedingt durch die Planarität des Ring systems und der damit verbundenen maximalen Überlappung der  $p_z$ - Orbitale des Bors mit dem Stickstoff.

Tabelle 13:  $^{14}\text{N}$ -Daten einiger Diaza-borolidin-Systeme



| Verbindung               | $\delta^{14}\text{N}$<br>[ppm] | $\delta^{11}\text{B}$<br>[ppm] | Verbindung              | $\delta^{14}\text{N}$<br>[ppm] | $\delta^{11}\text{B}$<br>[ppm] |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Me-B}$            | +313                           | -32,4                          | $\text{Me}_3\text{C-B}$ | +310                           | -32,5                          |
| $\text{Me}_3\text{Si-B}$ | +259                           | -32,9                          | $\text{HB}$             | +310                           |                                |
| $\text{Me}_3\text{Sn-B}$ | +289                           | -34,7                          | $\text{PhB}$            | +311                           |                                |
| $\text{Me}_2\text{As-B}$ | +280                           |                                | $\text{ClB}$            | +314                           | -27,6                          |

Der  $\delta^{14}\text{N}$ -Wert in der Verbindung  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{SMe}$  (+270 ppm, Tabelle 14) zeigt im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$  (+320 ppm) die erwartete Tieffeldverschiebung, bezogen auf  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Me}$  resultiert aber eine Hochfeldverschiebung um rund 20 ppm. Da man zwischen B und  $\text{CH}_3$  jegliche (p,p)- $\pi$ -Wechselwirkung mit Ausnahme der Hyperkonjugation ausschließen darf, kann man die Daten dahingehend interpretieren, daß die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am

Tabelle 14:  $^{14}\text{N}$ -Daten einiger Borane  $\text{XYB}(\text{NMe}_2)$

| Verbindung                                               | $\delta^{14}\text{N}$ [ppm] | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Me}(\text{MeS})\text{B}(\text{NMe}_2)$            | +292                        | -45,6                       |
| $\text{Me}_3\text{Si}(\text{MeS})\text{B}(\text{NMe}_2)$ | +271                        | -46,9                       |
| $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$                              | +296                        | -44,6                       |
| $\text{Me}(\text{Me}_3\text{Si})\text{B-NMe}_2$          | +252                        | -50,2                       |

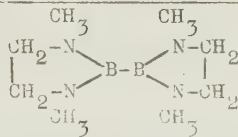
Stickstoff in der Verbindung  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{SMe}$  etwas geringer ist als in  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Me}$ . Dies ist ein weiteres Indiz für einen  $\pi$ -Anteil in der B-S-Bindung, die in jüngster Zeit durch  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -nmr-Daten, insbesondere aber durch die PE-Spektroskopie abgesichert ist.

In der Reihe  $\text{MeB}(\text{NAt}_2)_2$ ,  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NAt}_2)_2$  und  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NAt}_2)_2$  fehlt zunächst noch der Wert für Silylboran  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NAt}_2)_2$ . Für das Stannylboran ergibt sich eine Tieffeldverschiebung von +296 auf +230 ppm in Übereinstimmung mit den Erwartungen hinsichtlich einer dp( $\pi$ )-Wechselwirkung.

Die  $\delta^{14}\text{N}$ -Verschiebung in dem Bissilylanboran  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNAt}_2$  liegt um 56 ppm feldabwärts im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{R}_2\text{BNAt}_2$ .

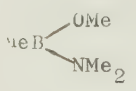
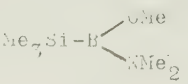
Ebenfalls beträchtliche Tieffeldverschiebungen ergeben sich beim Vergleich der  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3$  (+208 ppm) mit  $\text{Et}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Et}$  (+285 ppm), wobei sich als Erklärung neben der (dp)  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen BN- und Silizium-atom die stärkere Verdrehung der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen um die B-B-Achse in dem sehr sperrigen Molekül anbietet (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15:  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten einiger Bitor-Verbindungen

| Verbindung                                                                        | $\delta^{14}\text{N}$<br>[ppm] | $\delta^{11}\text{B}$<br>[ppm] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$                        | +330                           | -36,0                          |
| $\text{Et}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Et}$                 | +285                           | -52,9                          |
| $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3$  | +208                           | -59,5                          |
|  | +295                           | -35,7                          |

Erwartungsgemäß fügt sich auch das dargestellte Methoxydimethylamino-trimethylsilyl-boran in die Reihe der Silylborane ein, wie die Tieffeldverschiebung von 21 ppm im Vergleich mit dem Methoxydimethylamino-methyl-boran zeigt.

Tabelle 15b:  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten einiger Alkoxydimethylamino-borane

| Verbindung                                                                          | $\delta^{14}\text{N}$<br>[ppm] | $\delta^{11}\text{B}$<br>[ppm] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|  | +325                           | -51,8                          |
|  | +304                           | -33,8                          |

## 7. IR-Spektren der Silyl- und Stannylborane

Einer ausführlichen Analyse der Infrarotspektren der Trimethylsilyl- und stannylborane im Rahmen dieser Arbeit standen mehrere Schwierigkeiten entgegen:

1) eine Reihe von Verbindungen besaß nicht die erforderliche Reinheit, 2) die Zahl der Banden ist bereits zu groß und wegen Kopplungseffekten sind sie oft nicht als charakteristisch zu werten, 3) es standen bei den einfachen Molekülen mit relativ hoher Symmetrie keine Ramanspektren zur Verfügung.

Nachfolgend werden daher nur einige regelmäßige Veränderungen in den Spektren diskutiert und dabei qualitative Argumente für Substituenteneinflüsse verwendet.

Die für die Bindungsverhältnisse wichtige BN-Valenzschwingungsbande liegt im Bereich der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen<sup>19)</sup>. Sie koppelt insbesondere mit  $\nu_{\text{CN}}$  und ist daher nicht charakteristisch. Die in der Tabelle 16 als  $\nu_{\text{BN}}$  aufgeführte Banden haben einen hohen BN-Anteil, was die Isotopendichte bei hoher Wellenzahl belegt.

Die BN-Valenzschwingungen liegen zwischen  $1300\text{--}1380\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}})$  bzw.  $1380\text{--}1530\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{as}})$ .

Wie die Daten zeigen, zeichnet sich lediglich  $\text{Me}_3\text{SiB}[\text{NMe}_2]_2$  durch eine geringfügige Verschiebung der  $\nu_{\text{as B-N}}$ - und  $\nu_{\text{s B-N}}$ -Schwingungen zu höheren Wellenzahlen hin aus. Ein Rückkoordinieren der freien Elektronen vom Stickstoff zum Boratom unter Ausbildung einer stabilisierenden  $\pi$ -Bindung, und Stärkung der B-N- $\pi$ -Bindung in Abhängigkeit von  $\text{R}_3\text{Si}$  bzw.  $\text{R}_3\text{Sn}$  ist aus den Werten nicht ableitbar.

Im Gegensatz zu Höllerer<sup>3)</sup> fanden wir für  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  keine  $\nu_{\text{as B-N}}$ -Schwingungen bei  $1548\text{ cm}^{-1}$ , die Lage von  $\nu_{\text{B-Cl}}$  wurde jedoch übereinstimmend bei  $900/\text{cm}$  gefunden. Sie deutet eine bei  $900\text{ cm}^{-1}$  stärkere B-Cl-Bindung an, als in  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (bei  $898\text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $\text{Me}(\text{NMe}_2)\text{BCl}$  ( $870\text{ cm}^{-1}$ ).

Den B-Si-Valenzschwingungen in den untersuchten Silylboranen ordnen wir die Banden bei  $470\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ ),

| $\text{Me}_3\text{Si}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ | $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ | $\text{Me}_3\text{Si}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ | $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNMe}_2$       |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <u>1498</u> m-st                                | <u>1502</u> st<br>1488 m<br>1464 m              | <u>1508</u> st                                           | <u>1506</u> st                                  | <u>1486</u> m-st                              |
| 1450 m                                          | 1431 st                                         | 1455 st                                                  | 1456 st                                         | 1426 m-st                                     |
| 1468 m                                          | 1412 st                                         | <u>1404</u> st<br>1340 s                                 | 1410 m                                          |                                               |
| <u>1368</u> st                                  | 1391<br><u>1377</u> st<br>1346 st               |                                                          | <u>1381</u> st<br><u>1345</u> m<br>1120 st      | <u>1377</u> m<br>1335 m-st<br>1250) st        |
| 1110 st                                         | 1114 st                                         | (1245 st)<br>906 m<br>832 st<br>747<br>622 m             | 761 st<br>699 st                                | 933 m<br>830 st<br>680 m-st<br>610 m<br>573 s |
| 832 st                                          | 697<br>619                                      | 490                                                      |                                                 | 456 s                                         |
| 627 m<br>559 s                                  | 507 st<br>504 st<br>500 st                      |                                                          |                                                 |                                               |
| 470 s                                           |                                                 | 382<br>347                                               |                                                 | 346 s                                         |

( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>)

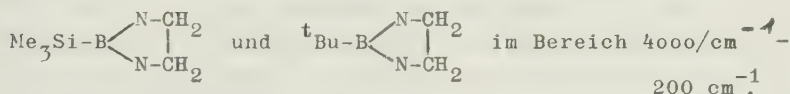
Tabelle 16: Infrarotspektren einiger Silyl- und stannylborane

$\nu_{\text{as}}$  BN in  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ : 1379 cm<sup>-1</sup> 19)  
 $\nu_{\text{as}}$  BN in  $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ : 1535 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{s}}$  BN: 1554 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu_{\text{as}}$  BN in  $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ : 1502 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{s}}$  BN: 1576 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu_{\text{as}}$  BN in  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ : 1502 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{s}}$  BN: 1367 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu_{\text{as}}$  BN in  $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ : 1502 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{s}}$  BN: 1598 cm<sup>-1</sup>

507  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{Ph}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$ ) 490  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ) sowie 497  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{Ph}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ ) zu.

Die B-Sn-Valenzschwingungen vermuten wir bei 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Keinerlei Abweichungen in den Banden zeigen sich beim Vergleich der Infrarotspektren von



Übereinstimmend wurden die  $\nu_{\text{as}}$  B-N-Schwingungen in dem Bis-(dialkylamino)boran bei 1490  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\nu_{\text{s}}$  B-N-Schwingungen bei 1391 bzw. 1390  $\text{cm}^{-1}$  aufgefunden. Die Identität der IR-Spektren dieser Verbindungen mit den IR-Spektren der übrigen Bis-amino-borane belegt analoge Strukturverhältnisse.

# 8. Massenspektren der Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiLi}$

## a. $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2$

Mit der Aufnahme von Massenspektren verfolgten wir bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit  $\text{Me}_2\text{BBr}$  die Absicht, durch Nachweis des Molekülpeaks für  $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2$  und der wahrscheinlichen Abbauprodukte, die Existenz des bisher unbekannten Trimethylsilyldimethylborans sicherzustellen. Es galt außerdem, den Nachweis für Zersetzungsprodukte des  $\text{Me}_2\text{B-SiMe}_3$  zu erbringen, nachdem die Abspaltung von  $\text{BMe}_3$  bereits während des Reaktionsverlaufs festgestellt worden war, (s. Versuch 18) danach ein Reaktionsverlauf nach Gl. (58) oder (59) möglich schien:

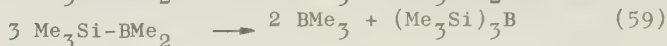
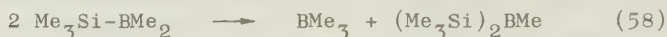


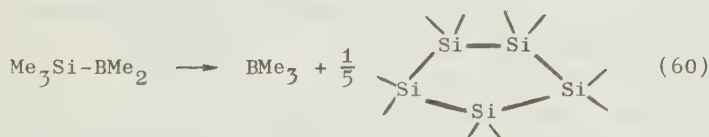
Tabelle 17 gibt ein typisches Spektrum wieder, wobei die Massenangaben - aufgrund der relativen Häufigkeit der jeweiligen Isotope - stets auf  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  bezogen sind, insofern das für  $^{28}\text{Si}$  und  $^{11}\text{B}$  erwartete Isotopenmuster resultierte.

Tabelle 17: Massenspektrum der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von  $\text{LiSiMe}_3$  und  $\text{Me}_2\text{BBr}$  (15 eV)

| m/e | Zuordnungsvorschlag                               | rel. Ionenhäufigkeit /% |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------------|
| 56  | $\text{BMe}_3^+$                                  | 8                       |
| 57  | $\text{HBMe}_3^+ \quad ?$                         | 12,6                    |
| 73  | $\text{SiMe}_3^+$                                 | 22,6                    |
| 99  | $\text{Me}_3\text{Si-BMe}^+$                      | 3                       |
| 114 | $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2^+$                    | 5,25                    |
| 115 | $\text{Me}_3\text{Si-BMe}_2\text{H}^+ \quad ?$    | 12,1                    |
| 157 | $(\text{Me}_6\text{Si})_2\text{B}^+$              | 5,25                    |
| 174 | $\text{Me}_6\text{Si}_3^+$                        | 100                     |
| 185 | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiB}^+$ | 15,8                    |
| 187 | $?$                                               | 14,2                    |
| 232 | $\text{Me}_8\text{Si}_4^+$                        | 42                      |

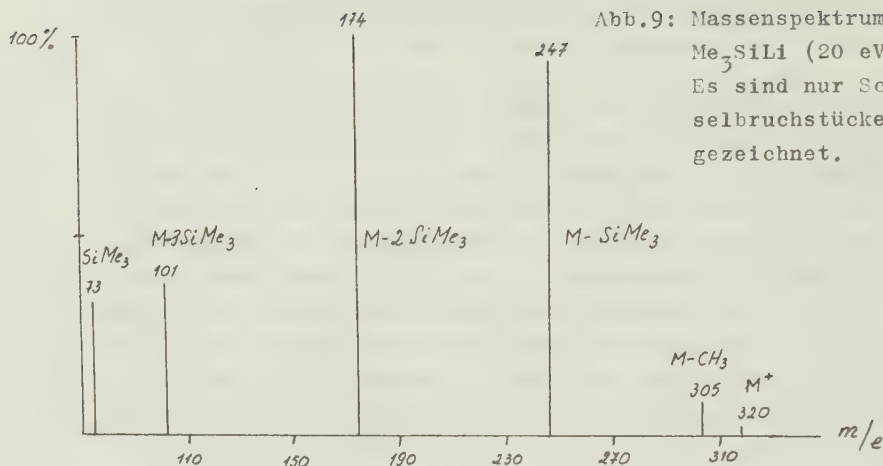
Dem Spektrum zufolge sollte das Trimethylsilyldimethylboran ( $M = 114$ ) durch Aufnahme eines Protons zum größeren Teil als  $\text{Me}_3\text{SiBMe}_2\text{H}^+$  vorliegen. Die übrigen Bruchstücke unterstützen das Vorliegen des erwünschten Trimethylsilyldimethylborans, denn es läßt sich die Masse bei 99 m/e dem um eine Methylgruppe verarmten Molekülpeak,  $M = 15$ , zuordnen. Wie bei der Darstellung von  $\text{Me}_3\text{SiBMe}_2$  tritt auch im Massenspektrum  $\text{BMe}_3^+$  (56 m/e) auf; zusätzlich finden sich aber Bruchstücke höherer Massen bei 232, 174 (größte Intensität) und 116 m/e. Sie können dem thermisch äußerst stabilen, Decamethylcyclopentasilan,  $\text{Me}_{10}\text{Si}_5^*$  zugeordnet werden und stellen die Ionen  $(\text{M-SiMe}_2)^+$ ,  $(\text{M-2SiMe}_2)^+$  und  $(\text{M-3SiMe}_2)^+$  dar. Ihre große Häufigkeit kommt durch die geringere Flüchtigkeit des Permethylcyclopentasilans ( $M = 290$ ) - verglichen mit  $\text{BMe}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiBMe}_2$  - zustande.

Folgende Sekundärreaktion wird für die untersuchte Umsetzung wahrscheinlich:



Die Masse bei 157 läßt sich einem B-haltigen Ion,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{B}^+$  zuordnen. Dieses Ion könnte aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BMe}$  entstehen, da bekanntlich  $M - 15$  - Ionen sehr viel stabiler als  $\text{M}^+$  - Ionen bei Verbindungen dieser Art sind. Die geringere Intensität des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{B}^+$  steht in Übereinstimmung mit der Nichtbeobachtbarkeit des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BMe}^+$ - Mutterions.

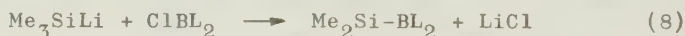
\* ) H. Bachhuber, Universität München, unveröffentlichte Arbeiten.



#### b. $\text{Me}_3\text{SiLi}$

Aus der Auswertung der Massenspektren erhofften wir uns Aufschluß über die Struktur des Trimethylsilyllithiums. Lithiumorganyle,  $\text{LiR}$ , mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  ${}^t\text{C}_4\text{H}_9$  kommen in der festen Phase als Tetramere vor<sup>49)</sup>.

Aufgrund der großen Luftempfindlichkeit ließ sich weder festes  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  (Dampfdruck des sublimierbaren  $\text{Me}_3\text{SiLi}$ :  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr/40°C) isolieren, noch eine Molekulargewichtsbestimmung in Lösung durchführen. In Lösung (n-Hexan, THF) reagierte die Verbindung jedoch mit Borhalogeniden ( $\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$  und  $(\text{R}_2\text{N})\text{BCl}_2$  sehr glatt nach Gl. (8) ab:



Da die Verbindungsklasse  $\text{Me}_3\text{Si-BL}_2$  eindeutig nachgewiesen werden konnte, stand die Existenz der " $\text{Me}_3\text{SiLi}$ "-Einheit außer Zweifel und es konnte nicht etwa  $\text{Me}_2\text{SiHCH}_2\text{Li}$  vorliegen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte nach Anfertigung einer HV-Spezialapparatur\*, da bei den ersten Versuchen Sauerstoffspuren die Bildung von Siloxanen verursachten.

\*) nach Angaben von Herrn Dr. H. Bachhuber wurde die Apparatur direkt dem Massenspektrographen angeschlossen.

Tabelle 18 enthält eine zusammenfassende Übersicht der registrierten Massen (kein  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$  im Spektrum!)

Tabelle 18: Massenspektrum des Trimethylsilyllithiums

| m/e   | Zuordnungs-<br>vorschlag                               | rel. Ionenhäufigkeit /% |
|-------|--------------------------------------------------------|-------------------------|
| 73    | $\text{SiMe}_3^+$                                      | 24                      |
| 87    | $\text{Li}_2\text{SiOMe}^+$                            | 100                     |
| 145   | $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CH}_2^+$                  | 7,7                     |
| 164   | ?                                                      | 16,5                    |
| 167   | ?                                                      | 20,7                    |
| 174   | $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_2^+$                       | 34                      |
| 247   | $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_3^+$                       | 43                      |
| (263) | $(\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_2\text{-OSiMe}_2^+)$      | -                       |
| 305   | $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_3\text{SiMe}_2^+$          | 2                       |
| 320   | $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_4$                         | 12                      |
| 321   | $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_4\text{H}$                 | 18,5                    |
|       | (oder $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_3\text{OSiMe}_2^+$ ) | -                       |
| (336) | $(\text{Li}_4\text{SiMe}_3)_3\text{OSiMe}_3$           | -                       |

Dem Spektrum zufolge kommt  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  in der festen Phase tetramer vor, obgleich dem Isotopenmuster zufolge, der Molekülpeak für  $(\text{LiSiMe}_3)_4$  (bei 320 m/e) in seiner Intensität durch die Masse 321 übertroffen wird. Diese Masse entspricht einem  $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_4\text{H}^+$  und kann durch Anlagerung eines Protons gedeutet werden. Die Massen bei 305 ( $\text{M-CH}_3$ ), 247 ( $\text{M-SiMe}_3$ ) und 174 ( $\text{M-2SiMe}_3$ ) unterstützen die Formulierung  $(\text{Me}_3\text{SiLi})_4$  nachhaltig. Spuren von Sauerstoff bewirken das Auftreten sauerstoffhaltiger Bruchstücke, die im Laufe der Messungen jedoch gänzlich verschwinden. So ist die Masse bei 321 am ehesten  $\text{Li}_4(\text{SiMe}_3)_3\text{OSiMe}_2^+$  zuzuordnen. Es treten außerdem zahlreiche Polysilane und deren Abbauprodukte auf, die die Auswertung ungeheuer erschweren.



## VII. Zusammenfassung



## Zusammenfassung

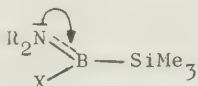
### 1. Silylborane

Die Elektronegativitäten des Bors und des Siliziums (2,01 bzw. 1,74) legen für den Fall einer B-Si-Bindung eine Elektronenpaarbindung mit ausgeprägtem kovalenten Charakter nahe. Die dargestellten Verbindungen belegen dies eindeutig. Die Polarität in der Bindung sollte gering sein.

Reaktionen der Silylborane mit Wasser lassen aus der Versuchsauswertung eine geringe Polarisierung der B-Si-Bindung in Richtung  $\overset{+}{B} \rightarrow \overset{-}{Si}$  vermuten. Diese Annahme wird bereits durch die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanz bestätigt, denn es läßt sich für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe eine geringe induktive Wirkung nachweisen.

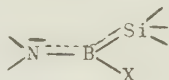
Da der Elektronenmangel des Boratoms von den Silylgruppen nicht kompensiert werden kann, läßt sich die beobachtete Polarisierung nur unter Miteinbeziehung von Wechselwirkungen mit den freien 3d-Orbitalen des Siliziums erklären.

Es war deshalb sehr einsichtig, daß zunächst - und bis zu Beginn dieser Untersuchungsreihe - nur solche Silylborane isoliert werden konnten, deren Liganden am Boratom den Elektronenmangel des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten B-Atoms auszugleichen vermochten:

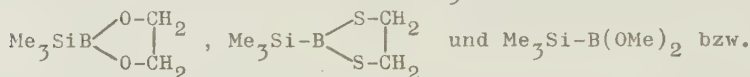


Obgleich Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{Si-B(NMe}_2\text{)X}$  (R in der Hauptsache Ph mit  $\text{X} = \text{Bu, Cl und SiMe}_3$ ) bekannt waren, schien man auf die Anwesenheit eines Elektronendonors am Bor nicht verzichten zu können. Die Darstellung der Verbindungen  $\text{F}_2\text{B-SiF}_2\text{-SiF}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{B-SiCl}_3$  usw. erweckte Zweifel an der Gültigkeit dieses Stabilisierungskonzepts, doch ließ sich die Stabilität durch Rückbindungseffekte freier Elektronenpaare der Halogenatome insbesondere bei den Fluoriden diskutieren.

$^{14}\text{N}$ -Kernresonanzmessungen belegen den induktiven Effekt der Silylgruppe, denn es zeigte sich eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Elektronendichteverlust am Stickstoffatom bei Anwesenheit der Silylgruppen:



Die Synthese des  $\text{LiSiMe}_3$  in n-Hexan ermöglichte die nucleophile Einführung der - wie sich im Kalottenmodell zeigt - sterisch günstigeren  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe an das Boratom und eröffnete vielfältige neue Synthesemöglichkeiten. So wurden neben den Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si-B(NMe}_2\text{)X}$ , mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $^t\text{Bu}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{SMe}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$  und  $\text{SiMe}_3$  auch die Silylborane



$\text{Me}_3\text{Si-B(O}^t\text{Bu)}_2$  gewonnen. Die Existenz dieser Verbindungen stand zunächst im Einklang mit der Rückbindungshypothese, da O und S gleichermaßen als Elektronendonoren, wenngleich schwächere als N, bekannt sind. Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{BBr}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  konnte man das erste, bei Raumtemperatur stabile Trimethylsilyl-diorganyl-boran fassen und massenspektroskopisch nachweisen. Als Zerfallsprodukte des Trimethylsilyl-dimethylborans ließ sich  $\text{BMe}_3$  fassen, jedoch nicht die anderen Produkte, nämlich  $\text{MeB(SiMe}_3\text{)}_2$  oder  $\text{B(SiMe}_3\text{)}_3$ .

Negativ - im Sinne der Darstellung eines Tris(trimethylsilyl-)borans - verliefen Umsetzungen von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  mit  $\text{LiSiMe}_3$ . Die Neigung des Trimethylsilyl-anions Lewis-Säure-Base-Reaktionen einzugehen, erscheint sehr ausgeprägt, was das Auftreten von tetrakoordinierten Bor-Spezies bei nahezu allen Umsetzungen des  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  mit Borhalogeniden bestätigen. Hier muß man nach neuen Synthesewegen suchen, die eine direkte Umsetzung mit  $\text{BX}_3$  vermeiden. Dabei könnte zur Darstellung eines Tris(trimethylsilyl)borans eine Synthese über  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BX}$  als Zwischenprodukt eventuell zum Erfolg führen.

## 2. Stannylborane

Für die Stabilität der Stannylborane galt in Analogie zu Silylboranen seit der Erstsynthese einer B-Sn-Bindung die Hypothese, daß der Elektronenmangel des Boratoms durch starke Donorgruppen behoben werden muß. In allen bekannten Fällen wies daher das Boratom in den Stannylboranen mit einer einzigen Ausnahme (in der Verb.:  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NR}_2)\text{Cl}$ ) je zwei  $\pi$ -Liganden auf.

Im Rahmen unserer Untersuchungen gelang es nun, neben Verbindungen vom Typ  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NR}_2)_2$ , die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)^t\text{Bu}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{BNAt}_2$  und das B-Trimethylstannyl-dithiaborolan zu isolieren bzw. nachzuweisen. Da  $\text{LiSnMe}_3$  bisher nur in polaren Lösungsmitteln (Äther!) dargestellt werden kann, ist die Gefahr der Atherabspaltung durch die Borhalogenide noch nicht umgehbar und verhindert dabei die Ausweitung von Synthesen mit  $\text{LiSn}(\text{CH}_3)_3$ .

Aus den  $^{11}\text{B-}$ , vor allem aber aus den  $^{14}\text{N-}$ Kernresonanzuntersuchungen an den neuen Trimethylstannylboranen wird evident, daß die Stannylgruppe einen beträchtlichen induktiven Effekt auf das Boratom ausübt und so das Stickstoffatom am Bor einen deutlichen Elektronendichteverlust erleidet. Dieser Befund sowie die leichte Alkylgruppen-Wanderung aus dem  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Rest zum Boratom hin lassen erwarten, daß Trialkylstannyl-diorganylborane recht instabil sein werden. Diese Wanderung kann jedoch wie die Ergebnisse zeigen, dadurch unterbunden werden, daß man die Lewis-Acidität des Bors durch Rückbindung herabsetzt. Überdies ist eine Trimethylstannylgruppe-trotz der größeren B-Sn-Abstände- "raumfüllender" als eine Trimethylsilyl-Gruppierung, so daß auch die Existenz eines  $\text{B}(\text{SnMe}_3)_3$  in Frage gestellt werden muß.



VIII

Dank

Für die Durchführung von N und C,H-Analysen danke ich Frau E.Moser und Herrn G.Schönauer sehr herzlich. Fräulein G.Bienlein bin ich für die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Frau G.Hanatschek spreche ich meinen Dank für die Aufnahme der IR-Spektren aus. Herrn Dr.G.Schmidt-Sudhoff, Herrn Dr.B.Wrackmeyer, Herrn Dipl.-Chem. H.Fußstetter und Herrn Dipl.-Chem. R.Goetze schulde ich besonderen Dank für die Aufnahme zahlreicher  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren. Herrn Dr.B.Wrackmeyer bin ich darüberhinaus für die Aufnahme von  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren besonders verbunden, den Labor- und Arbeitskreiskollegen für die gegenseitige Unterstützung und die gemeinsamen Diskussionen. Herrn Dr.H.Bachhuber möchte ich meinen besonderen Dank für die mühevollen Aufnahme meiner Massenspektren aussprechen.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Dr. Vitez Kalous von der Prager Karls-Universität für die Einführung in die Polarographie, die er mit im Rahmen der INTERPOLARO 1971 zusammen mit den Assistenten des Anorg.-Chem.Instituts der "Universita Karlova v. Praze" gewährte.



Literaturhinweise (Teil A)

- 1) D.Seyferth und H.P.Kögler, J.Inorg.nucl.Chem. 15, 99(1960).
- 2) A.H.Cowley, H.H.Sisler und G.E.Ryschkewitsch, J.Amer.Chem.Soc. 82, 501(1960).
- 3) a) G.Höllerer, Dissertation, Universität München (1963);  
b) H.Nöth und G.Höllerer, Chem.Ber. 2197(1966).
- 4) E.Amberger und R.Römer, Z.anorg.allg.Chem. 345, 1(1966).
- 5) M.J.Newlands und B.Guy, Dissertation, Manchester Coll. of Science and Technique (1964).
- 6) A.G.Massey und D.S.Urch, Proc.chem.Soc.[London], 284(1964).
- 7) P.L.Timms, T.C.Ehlert, J.L.Margrave, F.L.Brinckmann, T.C.Farrar und T.D.Coyle, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3919(1965).
- 8) K.Hermannsdörfer, Dissertation, Universität München (1966).
- 9) K.Niedenzu, Syn.Inorg.Metal-Org.Chem., 2, 1(1972).
- 10) H.Nöth, H.Vahrenkamp, J.Organometall.Chem. 11, 399(1968).
- 11) H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049(1966).
- 12) S.G.Shore et al., J.Chem.Soc.Dalt.Trans., 1123(1972).
- 13) U.Schuchardt, Dissertation, Universität München (1973).
- 14) M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1345(1961).
- 15) P.L.Timms et al., J.Amer.Chem.Soc. 87, 3819(1965).
- 16) H.Vahrenkamp, Dissertation, Universität München (1967).
- 17) B.Wrackmeyer, Dissertation, Universität München (1973).
- 18) A.Saika und C.P.Slichter, J.Chem.Phys. 22, 26(1954).
- 19) A.Meller, Organomet.Chem.Reviews 2, 1(1967).
- 20) G.Schmid, Dissertation, Universität München (1965).
- 21) M.P.Johnson, D.F.Shriver und S.A.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1588(1966).
- 22) I.Kronawitter, Zulassungsarbeit, Universität München (1971).
- 23) Reaktion in einer im Arbeitskreis von Prof.H.Nöth entworfenen Apparatur.
- 24) Ch.Tambosvsky, Chem.Zentralblatt, 134, 13103(1963).
- 25) F.E.Ford, J.Organ.Chem. 28, 181(1963).

- 26) E.Wiberg und H.Schuster, Z.anorg.allg.Chem.213, 77(1933).
- 27) W.Meister, Dissertation, Universität München (1963).
- 28) wie 27.
- 29) S.Hashman und C.A.Brown, Inorg.Synth. 5, 56(1957).
- 30) S.G.Shore, J.L.Christ, B.Lockman, J.R.Long u.A.D.Coon, J.Chem.Soc., 1123(1972).
- 31) E.Wiberg, O.Stecher und E.Staude, Angew. Chem.75,516(1963).
- 32) E.Staude, Dissertation, Universität München (1961).
- 33) E.Hengge und H.Holtschmidt, J.Organomet.Chem. 12, 5(1968).
- 34) H.Hansen, Diplomarbeit Universität München 1965.
- 35) N.S.Vyazankin, G.A.Razuvaev, E.N.Gladyshev und S.P.Korneva, J.Organometal.Chem., 7, 353-357(1967).
- 36) W.P.Neumann, Organische Chemie des Zinns,Ferd.Enke Verlag.
- 37) M.F.Lappert, Chem.Reviews, 56, 2, 969(1956).
- 38) Kriegsman, Hoffmann und Pischschan, Z.Anorg.Allg.Chem., 315, 283(1962).
- 39) W.Siebert und M.Schmidt, J.Organomet.Chem. 20, 29(1969).
- 40) C.J.Eaborn, Organosilicon Comp., Butterworth, 1960.
- 41) K.Niedenzu, J.OMC, 297(1973).
- 42) a) H.D.Kaes, NMR Spectral data A.P.I.Research Project 44 Ser. No. 53.  
b) T.I.Brown und G.I.Morgan, Inorg.Chem. 2, 736(1963).
- 43) Emsley, Feeney, Progress in NMR-Spectroscopy, Vol.1,1966.
- 44) E.Amberger und W.Stoeger, 17, 287-292(1969), J.OMC.
- 45) E.V.van den Berghe und G.P.van der Kelen, J.Organometal.Chem., 61, 197-205(1973); dort weitere Hinweise.
- 46) Topics in Phosphorus Chemistry,Vol 1, Interscience,NY,1964.
- 47) W.Becker,und H.Nöth, Chem.Ber., 105, 1962-1971(1972).
- 48) W.Storch, Dissertation, Universität München 1974.
- 49) E.Weiss und G.Hencken, J.Organometal.Chem. 21, 265(1970).

Polarographie von Decaboranaten und Phenyl-Bor-  
Verbindungen



## I. Einleitung

Die Polarographie hat im letzten Jahrzehnt für den präparativen und theoretischen Chemiker gleichermaßen an Bedeutung gewonnen, da -im Zusammenspiel mit anderen Meßmethoden- Aussagen über Aufbau, Struktur, Beständigkeit und die Bindungsverhältnisse aus dem Redoxverhalten anorganischer Verbindungen ableitbar sind. Dies gilt auch für den Sektor der Borchemie.

Beiträge über polarographische und voltametrische Untersuchungen an Bor-Verbindungen beschränken sich bislang auf Untersuchungen an B- und N-substituierten Borazolen<sup>1)</sup>, an Decaboran,  $B_{10}H_{14}$ <sup>2,3)</sup>, an Bis-(3)-1,2-dicarbolyl-Metallkomplexen<sup>4)</sup> und einigen anderen Bor-10-Käfig-Verbindungen<sup>5)</sup>. Außerdem wurde auch das polarographische Verhalten einiger Phenyl-Bor-Verbindungen beschrieben<sup>6)</sup>.

## II. Problemstellungen

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren die Fragen nach der Verwertbarkeit der polarographischen und voltametrischen Ergebnisse an Borverbindungen vom Typ  $BL_3$  und  $PhBL_2$  im direkten Vergleich mit Kernresonanzuntersuchungen, da  $^{11}B$ -Daten mit der  $\pi$ -Elektronendichte am B-Kern korrelieren und die Frage geprüft werden sollte, ob und inwieweit diese auf das Redoxverhalten Einfluß nimmt.

Zum anderen verfolgten wir mit der Untersuchung von Decaboranato-Komplexen  $MB_{10}H_{12}$  und  $[R_4N]_2[M(B_{10}H_{12})_2]$  die Absicht, die Meßdaten in präparative Vorhaben umzusetzen, d.h. wir gingen der Frage nach, ob durch Elektrolysen bei konstantem Potential Zwischenstufen  $[M(B_{10}H_{12})]^{3-}$  und  $[M(B_{10}H_{12})_2]^{4-}$  abgefangen und isoliert werden könnten und herauszufinden, welche Reduktionsmittel in chemischen Reaktionen verwendet werden müssen.

### III. Allgemeines zur Polarographie als Meßmethode

#### a. Grundlagen

Verbindungssysteme A, die zumindest teilweise zu einer Delokalisation aufgenommener Elektronen befähigt sind, lassen sich in aprotischen Lösungsmitteln in eine formal niedrigere Oxidationsstufe überführen <sup>11)</sup>:



Falls (1) ein reversibles Gleichgewicht ist und die Voraussetzung gilt, daß allein der Diffusionsstrom  $i_d$  fließt, kann die Nernst'sche Gleichung (2) die Konzentrationen A und  $A^-$  an der Hg-Tropfelektrode wiedergeben <sup>12)</sup>:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]}{[A^-]} \quad (2)$$

E ist die angelegte, veränderliche Spannung,  $E_0$  das thermodynamisch definierte Normalpotential der Gl.(1).

Die Ilkovic-Gleichung <sup>13)</sup> (3) ermöglicht die Darstellung der Gleichung (2) gemäß (4), bei der die Konzentrationen  $[A]$  und  $[A^-]$  als Funktion des -dem Potential E zugeordneten- Stromes  $i$  sowie des diffusionsbestimmenden Grenzstromes  $i_d$  ausgedrückt werden <sup>14)</sup>:

$$i_d = 708n D \frac{1}{2} n \frac{2}{3} t \frac{1}{6} c \quad \begin{array}{l} D: \text{Diffusionskonst.} \\ n: \text{Anzahl d. Elektronen} \\ t: \text{Zeitdauer} \end{array} \quad (3)$$

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \ln \frac{1}{i_d - i} \quad (4)$$

Für die polarographisch reversible Welle gilt: <sup>7)</sup>

$$E_{1/2} = E_0 \quad (5)$$

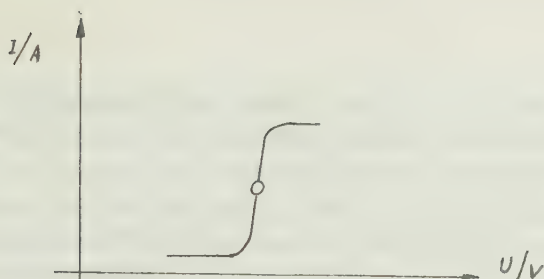


Fig. 1 Polarogramm eines reversiblen Systems

Für irreversible Systeme<sup>8)</sup> gilt Gleichung (5) nicht mehr; die Kurven verlaufen flacher<sup>15)</sup> und gleichzeitig verschiebt sich das Halbstufenpotential nach negativeren Werten.

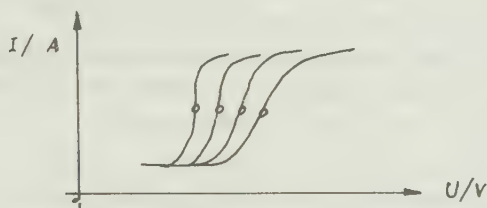


Fig. 2 Polarogramme eines irreversiblen Systems

Es gilt demnach bei jeder Messung die Frage nach der Reversibilität zu klären, damit eine Zuordnung nach Gleichung (5) getroffen werden kann.

#### b. Durchführung der Messungen

Erste Voraussetzung für polarographische Untersuchungen ist die absolute Reinheit der Meßsubstanzen.

Alle Messungen wurden mit einem PAR Modell 170<sup>9,10)</sup> mit einer Hg-Tropfelektrode vom Typ PAR 172, nach dem sog. Drei-Elektrodenprinzip - mit einer Arbeits-, einer Hilfs- und einer Referenzelektrode - durchgeführt. Im wäßrigen Medium wurden alle Messungen gegen (fortan immer "vs"! ) eine Kalomelelektrode<sup>17)</sup> vorgenommen. In organischen

Lösungsmitteln <sup>18)</sup> verglich man mit dem Potential des Ag/AgCl-Halbelements <sup>19)</sup> (in einer mit  $\text{Cl}^-$ -gesättigten Lösung des gleichen Lösungsmittels).

In Abhängigkeit von der variablen Spannung - bei der Hg-Tropfelektrode zwischen +0,3 V bis -2,8 V <sup>20)</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Leitsalz <sup>21)</sup> - wurde an einem X,Y-Schreiber die Strom-Spannungs-Kurve aufgezeichnet, wobei Diffusionskontrollen darüber Auskunft geben mußten, ob der gemessene Strom ein Diffusionsstrom war ( $i_d/c = \text{konst.}$  oder  $i_d/h = \text{konst.}$  <sup>22)</sup>, bzw.  $i/i_d$ -i gegen E aufgetragen: Steigungskontrolle!) <sup>23)</sup>.

### c. Meßmethoden

Die Elektronik des PAR 170 ermöglichte neben der Aufnahme gewöhnlicher DC- (Gleichstrom-)Polarogramme <sup>24)</sup>, eine Integration des DC-Polarogramms, in der sog. Derivativen Methode <sup>25)</sup> (1. Ableitung). Abb.3 und 4 veranschaulichen den Kurvenverlauf der beiden Meßmethoden.

Eine "Glättung" der Polarogramme wurde dadurch erreicht, daß der Diffusionsstrom nicht während der gesamten Messung aufgezeichnet wurde, sondern man die Stromstärke jeweils 15 msec vor Abfall des Hg-Tropfens (Gesamtlebensdauer des Hg-Tropfens: 1 sec) im "direct mode" <sup>9,10)</sup> aufnahm ("Current Sampling-Methode").

Bei der "differentiellen Pulspolarographie" <sup>26)</sup> wurden der angelegten DC-Spannung Pulse konstanter Amplitude überlagert, wodurch das  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  als Maximum aufgezeichnet werden konnte. Neben diesen polarographischen Meßmethoden bedienten wir uns der "Single Sweep"- und der "Cyclovoltametrie" <sup>27)</sup>. Als Arbeitselektroden dienten in beiden Fällen entweder die "stehende Platinelektrode", oder ein "stationärer Hg-Tropfen" <sup>28)</sup> nach Kemula. Die Kombination der polarographischen Meßmethoden mit der Cyclovoltametrie erlaubt Aussagen bezüglich der Reversibilität der untersuchten Systeme..

#### d. Auswertung der Polarogramme

Bei den einfachen Gleichstrom-Polarogrammen wird durch Wendepunkts-Bestimmung das Halbstufenpotential ermittelt. Die derivative Methode ermöglicht die Bestimmung von  $E_{1/2}$  durch Ausmessung der Maxima, ähnlich der differentiellen Pulspolarographie.

Durch Umformung der Gl. (3) nach  $n$  ( $n$  = Anzahl der aufgenommenen Elektronen) kann man bei reversiblen Kurvenverlauf die Anzahl der aufgenommenen Elektronen ermitteln <sup>29)</sup>.

#### IV. Ergebnisse

##### 1. Polarographische Untersuchungen des Decaborans, $B_{10}H_{14}$ und einiger Decaboranate

a. Decaboran,  $B_{10}H_{14}$  ist als Bruchstück eines Ikosaeders aufzufassen <sup>30)</sup>, in dem die beiden Bor-Atome 11 und 12 fehlen:

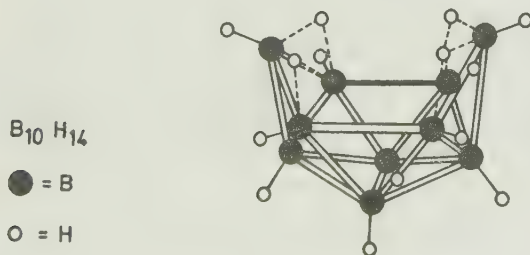


Fig. 3 Die Struktur des Decaborans,  $B_{10}H_{14}$

Die Chemie des Decaborans zeigt eine gewisse Analogie zu aromatischen Systemen <sup>31)</sup>, wobei das Hauptkriterium die Begünstigung von Substitutions-Reaktionen vor Additions-Reaktionen ist. Zusätzlich in den Käfig eingeführte Elektronen können sich delokalisieren. MO-Berechnungen ergaben <sup>32)</sup> für die Ladungsverteilung im  $B_{10}H_{14}$  folgende Reihe zunehmender Ladungsdichte

$$6,9 < 5,7, 8, 10 < 1,3 < 2,4$$

Nucleophile Reaktionen finden vor allem in den Positionen 6 und 9 statt.

Borane sind als Elektronenmangelverbindungen aufzufassen, die als starke Lewis-Säuren wirken, wobei das Decaboran  $B_{10}H_{14}$  in das Dianion  $B_{10}H_{14}^{2-}$  übergeht und Rückschlüsse auf das polarographische Verhalten zuläßt <sup>33)</sup>:



$B_{10}H_{14}$  vermag aber auch als Brönsted-Säure zu wirken (8):



Erst mit sehr starken Basen wird  $B_{10}H_{14}^{2-}$  zum Dianion  $B_{10}H_{12}^{2-}$  deprotoniert. Bei der elektrochemischen Reduktion von  $B_{10}H_{14}$  in  $CH_3CN$  <sup>34)</sup> wird - in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden - in einem irreversiblen Zweielektronenschritt das Dianion  $B_{10}H_{14}^{2-}$  gebildet. Die kinetisch wichtigste Reaktion, die der ersten Stufe folgt, ist der Protonentransfer vom  $B_{10}H_{14}$  zum neugebildeten Dianion,  $B_{10}H_{14}^{2-}$ , unter Bildung von  $B_{10}H_{13}^-$  und  $B_{10}H_{15}^-$ , die beide in der Lösung \* nachzuweisen sind. Das Redoxpotential für das System  $B_{10}H_{14}/B_{10}H_{14}^{2-}$  liegt bei -0,78 V vs. SCE.

In Glyme <sup>35)</sup> wird neben einem ersten Redoxschritt bei -1,54 V (vs.  $Ag/AgNO_3$ , ges.) ein zweiter bei -2,78 V gefunden. Da keine weiteren Kurven auftreten, darf man dem Redoxschritt bei -2,78 V die Bildung des Dianions  $B_{10}H_{14}^{2-}$  zuordnen.

Diese - und damit übereinstimmende eigene - Ergebnisse nahmen wir zum Anlaß einige Decaborato-Komplexe polarographisch zu untersuchen.

\* ) anhand von <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektren

b. Decaboranate,  $\text{MB}_{10}\text{H}_{12}$  und  $[\text{R}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$

Analog zu der in Glyme <sup>35)</sup> vorgenommenen Messung erhielten wir bei der polarographischen Reduktion von  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und DMF jeweils zwei Halbstufenpotentiale. Ersteres dürfte zu dem System  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}/\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$  gehören, die zweite Stufe den Einbau weiterer Elektronen in das Dianion darstellen (Tabelle 1). Wahrscheinlicher scheint uns jedoch die Annahme, daß das zweite Redoxpotential einem der bei der Umsetzung des primär gebildeten Dianions  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$  mit  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  entstandenen Anionen (s.o.) zuzuordnen ist.

Tabelle 1 Redoxpotentiale des Decaborans  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

| Lösungsmittel          | Leitsalz                | Methode | a<br>$E_{1/2/V}$ | b<br>$E_{1/2/V}$ |
|------------------------|-------------------------|---------|------------------|------------------|
| $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Et}_4\text{NBr}$ | DC-Pol. | -0,97            | -2,09            |
| $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Et}_4\text{NBr}$ | - - -   | -0,98            | -2,06            |
| $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Et}_4\text{NJ}$  | - - -   | -0,99            | -2,21            |
| $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{Et}_4\text{NJ}$  | - - -   | -1,07            | -2,24            |
| Glyme <sup>+</sup>     | -                       |         | -1,54            | -2,78            |

<sup>+</sup>) gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -Referenzelektrode <sup>35)</sup>

Vermessen wurden die Decaboranate  $\text{CdB}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{ THF}$  bzw.  $\text{CdB}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnB}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{ THF}$ ,  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  und  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ . Versuche zur Darstellung von Spezies  $\text{Hg}(\text{B}_{10}\text{H}_{12}) \cdot x\text{S}$  scheiterten bislang. Als Ursache ist die Tendenz des  $\text{Hg}^{2+}$  zur linearen Koordination einerseits, sowie die Erschwerung des Einbaus von Elektronen des gegenüber  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  wesentlich größeren  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionenradius anzusehen.

In den Verbindungen  $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$  fungiert das Decaboranat formal als zweizähniger Ligand, obwohl diesmal - anders als bei  $M(B_{10}H_{12})$  - eine Vielzentrenbindung zwischen dem  $M^{2+}$  und dem Borkäfig besteht. Für das Dianion wurde von E.L.Mutterties <sup>36)</sup> und von N.N.Greenwood <sup>36)</sup> folgende Struktur vorgeschlagen (Fig.6):

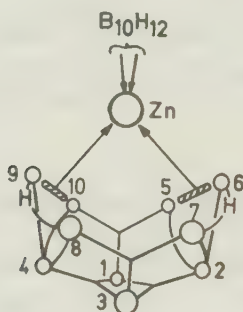
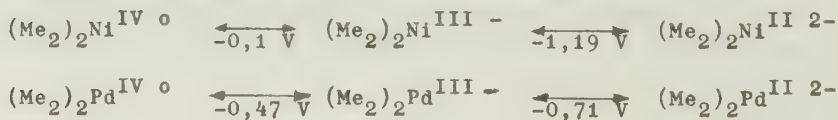


Fig. 4

L.F.Warren berichtete zusammen mit M.F.Hawthorne <sup>37)</sup> über polarographische Untersuchungen an Bis(3)-1,2-Dicarbolyll-metallaten  $[M^{n+}(1,2-B_9C_2H_{11})_2]^{(n-4)}$  des Nickels und Palladiums, die eine den Decaboranaten sehr ähnliche Käfigstruktur aufweisen. In diesen Verbindungen treten Nickel und Palladium formal in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 auf. Dementsprechend findet man polarographisch jeweils zwei reversible Einelektronen-Redoxübergänge. Alle Verbindungen treten in je drei Isomeren, I, II und III auf, die sich durch die Lage der C-Atome im Ikosaederfragment unterscheiden. Einige Redoxpotentiale - gemessen in  $CH_3CN$  vs. eine Kalomel-Referenzelektrode - der Isomerenklasse III sind in den Gleichungen (9) und (10) aufgeführt:



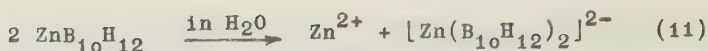
Analog den Carbolylyl-Systemen sind die Decaboranate Verbindungen mit teilweise delokalisierten Elektronen. Auf Grund der weitgehend kovalenten Bindung von  $M^{2+}$  an das  $B_{10}H_{12}^{2-}$ -Anion sollten die Systeme  $M(B_{10}H_{12})$  und  $[R_4N]_2[M(B_{10}H_{12})_2]$  schrittweise 2 Elektronen aufnehmen, wobei das Zentralatom formal über die Oxidationsstufe +1 in den ungeladenen Zustand überginge, das Gesamt-molekül aber 3 bzw. 4-fach negativ geladen würde. Aus den Aussagen über Reversibilität und Lage der Redox-Übergänge sollte es möglich sein, die bisher nicht bekannten Verbindungen mit den formalen Oxidationsstufen +1 und 0 am Metall zu isolieren.

Tabelle 2 Redoxpotentiale der Decaboranate in  $H_2O$  vs.SCE

| Verbindung                      | Methode   | Leitsalz | $E_{1/2}/V^a$         | $E_{1/2}/V^b$ |
|---------------------------------|-----------|----------|-----------------------|---------------|
| $ZnB_{10}H_{12}$                | DC        | LiCl     | -1,03                 | -1,94         |
|                                 | DC        | KCl      | -1,02                 | -1,85         |
|                                 | Diff.Puls | LiCl     | -1,03                 | -1,92         |
| $CdB_{10}H_{12}$                | Diff.Puls | LiCl     | -0,68                 | -1,82         |
| $[Me_4N]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ | DC        | LiCl     | -1,87                 |               |
| $[Et_4N]_2[Cd(B_{10}H_{12})_2]$ | DC        | LiCl     | kein Anstieg, unlösl. |               |
| $B_{10}H_{14}$                  | DC        | LiCl     | kein Anstieg, unlösl. |               |

Bei der Polarographie von  $ZnB_{10}H_{12}$  und  $CdB_{10}H_{12}$  in Wasser ergaben sich jeweils zwei Redoxpotentiale, von denen das erste dem  $Zn^{2+}$  bzw.  $Cd^{2+}$ -Aquoion zugeordnet werden konnte. Durch Zugabe von  $Zn^{2+}$  bzw.  $Cd^{2+}$ -Ionen nahmen nämlich die Intensitäten der ersten Reduktionsstufen stetig zu.

In Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen von Greenwood<sup>45)</sup> mußten wir anhand der vorliegenden Daten auf eine Dissoziation nach Gleichung (11) schließen und das zweite Reduktionspotential dem  $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$  zuordnen:



Aus der Kenntnis, daß es sich bei  $E_{1/2}^a$  um eine Zweielektronen-Reduktion von  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{Cd}^{2+}$  handelt, ergibt sich für die halbe Intensität von  $E_{1/2}^b$  mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Ein-Elektronenaufnahme für den zweiten Reduktionsschritt.

Parallel aufgenommene Cyclovoltamogramme bestätigen einen irreversiblen 2.Reduktionsschritt, was eine weitergehende analytische Auswertung der Polarogramme nicht zuläßt. Die ermittelte Fehlergrenze bei unseren polarographischen Untersuchungen im Wasser beliefen sich auf  $\pm 0,05 \text{ V}$ .

Während von der Verbindung  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  keine verwertbaren Polarogramme erhalten werden konnten, bestätigte der bei  $-1,87 \text{ V}$  aufgefundene Wert für  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$  die bereits bei der Polarographie des  $\text{Zn}_{10}\text{H}_{12}$  getroffene Feststellung bezüglich der Anwesenheit des  $[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ -Anions. Bei geringen Konzentrationen deutet sich auch hierbei die Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen an.

Tabelle 3 Reduktionspotentiale der Decaboranate in Acetonitril (vs. Ag/AgCl)

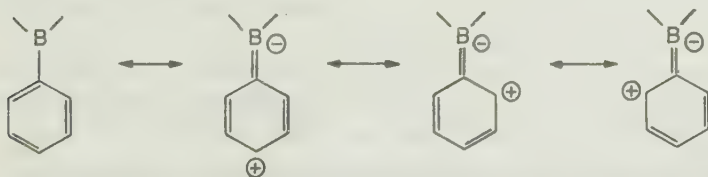
| Verbindung                                                         | Methode | Leitsalz    | $E_{1/2}^a/\text{V}$ | $E_{1/2}^b/\text{V}$ |
|--------------------------------------------------------------------|---------|-------------|----------------------|----------------------|
| $\text{ZnB}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{ THF}$                 | DC      | TBAP        | -1,79                | -2,13                |
|                                                                    | DC      | TBAP        | -1,81                | -2,135               |
| $\text{CdB}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}$        | DC      | TBAP        | -1,03                | -2,28                |
|                                                                    | DC      | TBAP        | -1,05                |                      |
| $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ | DC      | TBAJ        | -2,19                | -                    |
| $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cd}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]$ | DC      | TBAJ<br>DMF | 2,22<br>2,24         | -                    |

Ähnlich wie in Wasser ergaben sich auch bei der Polarographie von  $\text{ZnB}_{10}\text{H}_{12}$  und  $\text{CdB}_{10}\text{H}_{12}$  in Acetonitril jeweils zwei Reduktionspotentiale entsprechend einer Dissoziation nach Gl. (11). Dabei wurden die Werte  $E_{1/2}^a$  den entstandenen  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen (-1,79 - 1,81 V) bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zugeordnet, was ein Vergleich mit einem in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  aufgenommenem Polarogramm bestätigte.

Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte,  $E_{1/2}^b$  müssen daher der Reduktion der  $[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ -Ionen zugeordnet werden. Bei irreversiblen Reduktionsverlauf konnte die Anzahl der aufgenommenen Elektronen nicht genau ermittelt werden, die Stufenhöhe der  $E_{1/2}^b$ -Werte spricht jedoch für  $n = 1$ .

### 3. Polarographische Untersuchungen an einigen Phenyl-Bor-Verbindungen

Bor-Verbindungen  $\text{BX}_3$  sind Lewis-Säuren, deren Acidität von den Liganden X determiniert wird. In der Reihe der Phenylborane  $\text{Ph}_{3-n}\text{BX}_n$  sinkt im allgemeinen die Acidität mit steigendem n, insbesondere für  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}$ . Als Ursache wird eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem leeren Bor- $p_z$ -Orbital und  $\pi$ -Orbitalen des Phenylrings angesehen. In der VB-Schreibweise ausgedrückt:



Diese Wechselwirkung wird durch die Ergebnisse verschiedener Methoden belegt, wobei NMR-<sup>38)</sup>, IR-<sup>39)</sup>, UV-<sup>40)</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>41)</sup> zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangen.

Durch Anwendung der Polarographie auf Phenylborane untersuchten H. Bock und W. Fuss<sup>6)</sup> den Einfluß von Substituenten-Effekten auf die Störung des  $\pi$ -Systems.

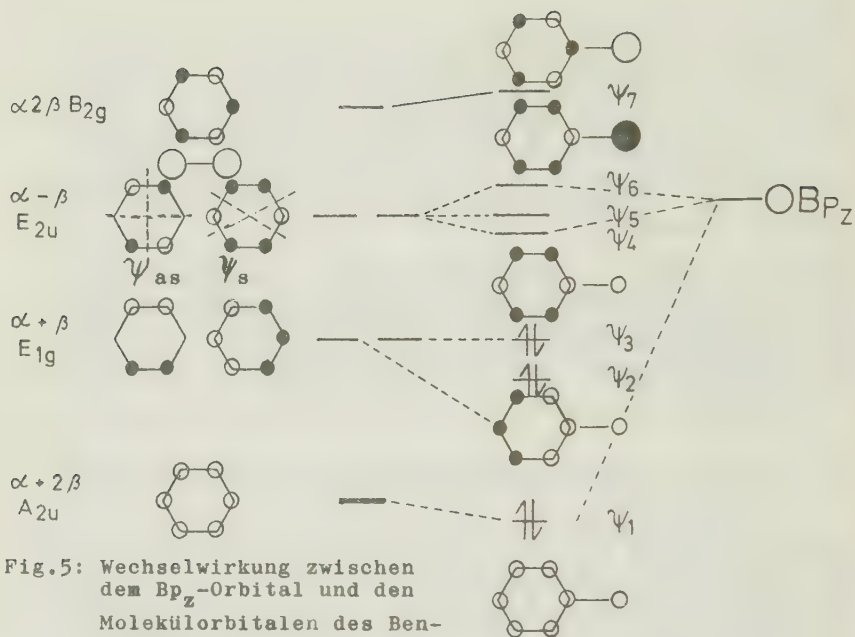


Fig.5: Wechselwirkung zwischen dem Bp<sub>z</sub>-Orbital und den Molekülorbitalen des Benzols

Sie gingen von der Vorstellung aus, daß wegen der geringeren Energiedifferenz  $\Delta E$  des LUMO zum 2p<sub>z</sub>-Orbital des Bors das LUMO stärker abgesenkt werden müßte als das HOMO. Wie es in der Fig.5 gezeigt wird, sollte nur einer der beiden entarteten LUMO's von E<sub>2u</sub>-Symmetrie durch die Wechselwirkung mit dem B-p<sub>z</sub>-Orbital energetisch abgesenkt werden. Das Ausmaß der Absenkung wird von der Lage der Bor-p<sub>z</sub>-Orbitale abhängen, das seinerseits in vereinfachter Betrachtung durch den induktiven Effekt von Substituenten X abgesenkt, durch mesomere Effekte hingegen angehoben wird. Je größer die  $\pi$ -Akzeptorstärke der BX<sub>2</sub>-Gruppe ist, desto stärker würde das symmetrische Benzol-orbital E<sub>2u</sub> abgesenkt und umso leichter würde die Verbindung reduzierbar sein, da sich der Energiewert des Orbitals mit dem Halbstufen-Reduktionspotential  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  korrelieren läßt 42):

$$E_{1/2}^{\text{Red}} = a + b\zeta \quad (12)$$

Diese Überlegung überprüften Bock und Fuß <sup>6)</sup> an vier Phenylboranen und fanden eine zunehmende Störung des symmetrischen  $E_{2u}$ -Benzolorbitals  $\psi_s$  gemäß  $-BR_2 > B(OR)_2 > SiR_3$ .

In der hier vorliegenden Arbeit sollten die oben entwickelten Vorstellungen auf eine breite Basis gestellt werden. Neben Phenylboranen mit  $B(OR)_2^-$ ,  $B(NR_2)_2^-$ ,  $B(SR)_2^-$  und verschiedenen  $BR_2$ -Gruppen sollten auch Diphenylborane und das Triphenylboran untersucht werden, um die Kenntnisse über die Zusammenhänge von Reduktionspotential und  $\pi$ -Akzeptorstärke der  $X_2B$ -Gruppen weiter zu vertiefen, wobei zunächst qualitative Aspekte im Vordergrund standen. Beim Vergleich der Werte einer genügend großen Anzahl von Verbindungen sollte es nämlich möglich sein, Abstufungen hinsichtlich der  $\pi$ -Akzeptor- bzw.  $\pi$ -Donatorstärke der zur Rückbindung fähigen Liganden in einer bestimmten Reihenfolge aufzufinden und die Ergebnisse für eine gezielte Auswahl von Substituenten X zur Steuerung von Rückbindungen einzusetzen.

Die Reduktionspotentiale aller untersuchten Phenylborane wurden bei Konzentrationen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l in  $N_2$ -gesättigten  $CH_3CN$ -Lösungen mit  $Bu_4NClO_4$  (0,1m) als Leitelektrolyt ermittelt.

- a) in  $PhB_2X$ -Verbindungen (Tabelle 4)
- b) in  $Ph_2BX$ -Verbindungen (Tabelle 5)
- c) in Ph-B-Systemen mit Bor als Ringglied (Tabelle 6).

Die Reduktionspotentiale wurden in der Regel sowohl durch DC-Polarographie als auch durch Derivative - und Differenzielle Pulspolarographie ermittelt.

Eindeutige Reversibilität stellten wir nur für die Verbindung  $BPh_3$  fest, wobei die Anzahl der aufgenommenen Elektronen 1 betrug. Für alle übrigen Fälle folgt (bei DC-Polarogrammen!) aus dem flachen Kurvenverlauf sowie aus der Verschiebung der Halbstufen-Reduktionspotentiale zu negativeren Werten <sup>8)</sup> irreversible Elektronenaufnahme.

Tabelle 4 Reduktionspotentiale einiger Phenylborane  
vom Typ  $\text{PhBX}_2$  in Acetonitril/ $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

| Verbindung                                   | $-\text{E}_{1/2}^{\text{Red}}/[\text{V}]$ | Methode  |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|----------|
| $\text{PhBPh}_2$ <u>1</u>                    | 2.02                                      | DC/Diff. |
| $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$ <u>2</u>         | 2.64                                      | "        |
| $\text{PhB}(\text{NHPh})_2$ <u>3</u>         | 2.61                                      | "        |
| $\text{PhBCl}_2^*$ <u>4</u>                  | 2.43                                      | "        |
| $\text{PhB}(\text{Pyrr})_2^{**}$ <u>5</u>    | 2.42                                      |          |
| $\text{PhB}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ <u>6</u> | 2.40                                      |          |
| $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ <u>7</u>          | 1.83                                      |          |

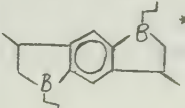
\* )  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Addukt

\*\* ) Pyrr = Pyrrolyl  $\text{NC}_4\text{H}_4$

Tabelle 5 Reduktionspotentiale einiger Phenylborane  
 $\text{PhBPhX}$  in Acetonitril/ $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

| Verbindung                                  | $-\text{E}_{1/2}/[\text{V}]$ | Methode  |
|---------------------------------------------|------------------------------|----------|
| $\text{PhBPh}_2$ <u>1</u>                   | 2.02                         | DC/Diff. |
| $\text{PhB}(\text{NHMe})\text{Ph}$ <u>8</u> | 2.54                         | "        |
| $\text{PhB}(\text{Pyrr})\text{Ph}$ <u>9</u> | 2.29                         | "        |
| $\text{Ph}_2\text{B-O-BPh}_2$ <u>10</u>     | 2.0                          | "        |
| $\text{PhB}(\text{SMe})\text{Ph}$ <u>11</u> | 2.0                          | "        |

Tabelle 6: Reduktionspotentiale einiger cyclischer Phenyl-Borverbindungen

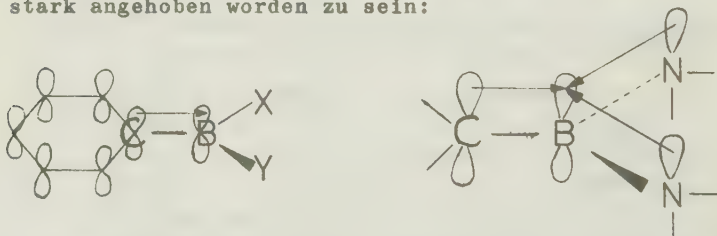
| Verbindung                                                                                                                                                                       | $-E_{1/2}^{\text{Red}} [\text{V}]$ | Methode  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------|
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagup \end{array} \text{CH}_2$                                    | 1.91 <u><u>12</u></u>              | DC/Diff. |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$                                                                                 | 2.04 <u><u>13</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$                                                             | 2,05 <u><u>14</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \diagup \text{NH-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$                                                                                | 2,27 <u><u>15</u></u>              | "        |
| (Ph-B-NH) <sub>3</sub> )                                                                                                                                                         | 2.40 <u><u>16</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \diagup \text{N-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{N-CH}_2 \\   \\ \text{Me} \end{array}$                                             | 2.50 <u><u>17</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \diagup \text{N} \\   \\ \diagdown \text{N} \\   \\ \text{Me} \end{array} \text{ (with benzene ring attached to the nitrogens)}$ | 2.50 <u><u>18</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \diagup \text{O-CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{O-CH}_2 \end{array}$                                                                                 | 2.55 <u><u>19</u></u>              | "        |
| $\text{Ph-B} \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \diagup \text{N-CH} \\    \\ \diagdown \text{N-CH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$                                                | 2.67 <u><u>20</u></u>              | "        |
|                                                                                               | 1.93 <u><u>21</u></u>              | "        |

\* umgerechnet nach Anthracen-Vergleichsmessungen

#### 4. Diskussion

Beim Vergleich der Reduktionspotentiale der Phenylborane vom Typ  $\text{PhB}_2\text{X}$  wird eine Erleichterung der Elektronenaufnahme in der Reihenfolge  $\text{X} = \text{NHMe} < -\text{NC}_4\text{H}_4 < \text{OR} < \text{SMe}$  beobachtet. Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  für  $\text{PhBCl}_2$  (-2,43 V) ist nach Untersuchungen von Wrackmeyer<sup>43)</sup> einem  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Addukt zuzuschreiben. Auffallend ist die relativ leichte Reduzierbarkeit des  $\text{BPh}_3$  (1, Tabelle 4). Bei der Einbeziehung dieser Verbindung in die vergleichende Betrachtung geht man einer sehr groben Vereinfachung nach, da im Gegensatz zu  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$  und  $\text{NHCH}_3$  nicht mehr mit einer koplanaren Einstellung der Phenylgruppen zur  $\text{CBX}_2$ -Ebene zu rechnen ist.

Bei diesen Daten scheint das  $2p_z$ -Orbital des Boratoms von  $\text{PhB}(\text{NHCH}_3)_2$  (2, Tabelle 4) durch die  $\text{BN-pp}(\pi)$ -Rückbindung der freien Elektronenpaare der beiden N-Atome besonders stark angehoben worden zu sein:



Die Erniedrigung des Halbstufenpotentials um 0.2 V in Phenyl-bispyrrolylboran (5) spiegelt die schwächere  $\text{BN-}\pi$ -Bindung wieder, die z.T. auf eine Verdrillung der Pyrrolyl-Gruppen und damit zwangsläufig verbundene Schwächung der  $\text{BN-}\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen ist.

$\text{PhB}(\text{OR})_2$  (6) ist leichter reduzierbar als  $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$ .  $\Delta E_{1/2} = 0.24$  V.  $E_{1/2}$  ist praktisch unabhängig vom Rest R ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). Auf einen geringen, minimalen  $\text{BS-}\pi$ -Bindungsanteil weist der für  $\text{PhB}(\text{SMe})_2$  (7) aufgefundene  $E_{1/2}$ -Wert von -1,83 V hin. Dieses Mercaptoboran ist noch leichter reduzierbar als Anthracen und bisher das am leichtesten zu reduzierende Phenylboran. Das  $\text{Bor-}p_z$ -Orbital bzw. das zur Kombination mit dem symmetrischen  $E_{2u}$ -Benzolorbital fähige MO der  $\text{BS}_2$ -Gruppe ist besonders stark abgesenkt.

Bei den Phenylboranen mit Bor als Ringglied setzt sich der bei den "einfachen Phenylboranen" beobachtete Trend fort, wonach das Dithioborol-System ( $E_{1/2} = -2,04$  V) am leichtesten reduzierbar ist und dem  $BS_2$ -Teilsystem ein offenbar geringer  $\pi$ -Bindungsanteil zuzuschreiben ist. Das analoge 1-Phenylborolan - bei dem die benachbarten  $sp^3$ -C-Atome keine Rückbindung ermöglichen\* - läßt sich bei  $E_{1/2}^{Red} = -2,05$  V reduzieren. Bemerkenswert ist, daß das  $Ph-B(CH_2)_5$  - verglichen mit  $Ph-B(CH_2)_4$  - leichter reduzierbar ist ( $E_{1/2}^{Red} = -1,91$  V). Man kann für  $Ph-B(CH_2)_5$  entweder eine bessere Überlappung des 2  $p_z$ -Orbitals des Boratoms mit den Orbitalen des C-Atoms aus dem Benzolring annehmen oder eine stärkere hyperkonjugative Wechselwirkung im B-Phenylborolan (14), denn wegen des CBC-Bindungswinkels sollten für die Phenylgruppen günstigere Verhältnisse für die planare Einstellung vorliegen.

Von den drei vermessenen 1-Phenyl-2,5-diaza-1-bora-Systemen liegt das Reduktionspotential des 1-Phenyl-2,5-diaza-borolins (20) im Vergleich zum 1-Phenyl-2,5-diaza-borolidin (17) um  $\Delta E = 0,17$  V höher. Dieser Befund steht im Einklang mit der beachtlichen Resonanzstabilisierung des 6  $\pi$ -Elektronen-Fünfringsystems, die zu einer für  $BN_2C$ -Systemen beachtlichen  $\pi$ -Elektronendichte am B-Atom führt. Die Auswertung der Polarogramme des 1-Phenyl-benzo-2,5-diaza-1-borolins (18) wurde dadurch erschwert, daß seine Lösungen in  $CH_3CN$  die Oberflächenspannung stark herabsetzte und sich dadurch die Hg-Tropfgeschwindigkeit laufend veränderte.  $E_{1/2}^{Red}$  von 1-Phenyl-2-Azo-5-thia-borolidin (15) ordnet sich erwartungsgemäß zwischen die beiden "reinen" Ringsysteme ein.

Das Reduktionspotential für das 1-Phenyl-2,5-dioxaborolan (19,  $-2,55$  V) liegt um  $0,05$  V höher als der  $E_{1/2}^{Red}$ -Wert des korrespondierenden Diazaborolidins, ein überraschendes Ergebnis.

---

\*) Von den geringen Beiträgen der CH-Bindung zur  $\pi$ -Bindung sei hier abgesehen.

<sup>11</sup>B-NMR-Untersuchungen an Thioborane zufolge ist die  $\pi$ -Elektronendichte  $q_c^\pi$  am Boratom in diesen Verbindungen sehr klein <sup>44)</sup>. Demzufolge gewinnt die Überlappung des  $2p_z$ -C-Orbitals mit dem  $2p_z$ -Orbital des B-Atoms beträchtlich an Gewicht, und führt zur Stabilisierung des Systems.

Die Einführung einer zweiten Phenylgruppe in Monophenylborane erleichtert die Reduzierbarkeit nur geringfügig. So werden die Reduktionspotentiale für  $\text{PhB}(\text{NHMe})\text{Ph}$  (8) bei -2,54 V ( $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$  (2) bei -2,64 V) für  $\text{PhB}(\text{Pyrr})\text{Ph}$  (9) bei -2,29 V ( $\text{PhB}(\text{Pyrr})_2$  (5) bei -2,42 V) aufgefunden, d.h. das entsprechende Niveau liegt um 0.1 V tiefer als beim entsprechenden  $\text{PhBX}_2$ . Offenbar ist die  $\pi$ -Donatorstärke der Phenylgruppe und ihr Rückbindungsbeitrag nicht unwesentlich, aber merklich schwächer als die einer  $\text{NR}_2$ -Gruppe. Wegen der Rückbindung ist es nicht erstaunlich, daß der  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  - Wert für  $\text{PhB}(\text{SMe})\text{Ph}$  (11) bei -2,0 V gegenüber -1,83 V für  $\text{PhB}(\text{SMe})_2$  (7) liegt.

Hieraus folgt, daß die zusätzliche Phenylgruppe zum einen das " $\text{B-p}_z$ -Niveau" senkt, wenn ein AO eines anderen Substituenten in starke Wechselwirkung tritt (Fall  $\text{PhBN} \angle$ ), dieses aber anhebt, wenn der andere Substituent wenig zu einer  $\pi$ -Wechselwirkung beisteuert. Dann übernimmt diese Funktion bevorzugt die Phenylgruppe.

Beide Effekte "kompensieren" sich in etwa im Phenyl (bisphenyl)boran (Triphenylboran). Die sterischen Verhältnisse erlauben ohnehin keine koplanare Einstellung der Phenylgruppen, die Voraussetzung für maximale Überlappung. Aus diesem Grunde ist das gewählte Modell nur eine sehr grobe Approximation. Wir können aber annehmen, daß eine Phenylgruppe koplanar mit dem  $\text{BC}_3$ -System sei. Dies hätte dann aber zur Folge, daß die beiden anderen Phenylgruppen stärker verdrillen als in realem  $\text{BPh}_3$  (32-35°). Wenn dieses aber so ist, dann ist das  $\text{Bp}_z$ -Orbital energetisch stark abgesenkt, in etwa vergleichbar einer Dialkylborylgruppe, deren Halbstufenpotential es bereits sehr nahe kommt.

Es bedeutet eine beachtliche Anhebung des "B"-Niveaus  $\pi$  im Vergleich zu  $\text{PhB}(\text{OR})_2$ . Man muß daraus schließen, daß durch die Ringbildung die  $\text{BO}-\pi$ -Bindung beträchtlich erhöht wird.

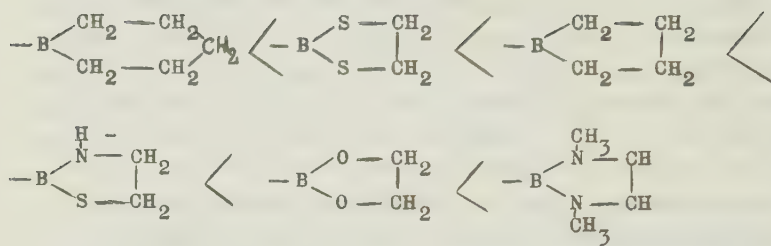
Diese Auffassung kollidiert aber mit einer Reihe anderer Ergebnisse: a) die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten geben keinen Hinweis auf eine höhere  $\pi$ -Elektronendichte am Bor-Atom b) Dioxaborolane sind relativ starke Lewis-Säuren, die zur Autoassoziation neigen c) Dioxaborolane lagern leicht Amine an und demonstrieren so ihre Acidität.

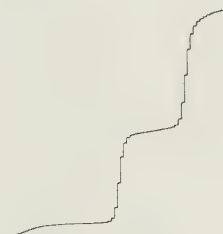
Es ist daher zweckmäßiger, die "Anhebung" von  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  nicht auf eine Anhebung des 2  $p_z$ -Niveaus des Bors durch den Ring zurückzuführen - was erst noch bewiesen werden mußte, sondern auf Wechselwirkung mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel. Diese Störung mußte die Wechselwirkung der Phenylgruppe mit der Dioxaborolanylgruppe wegen "Blockierung" der Lucke dahingehend beeinflussen, daß  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  wegen geringerer  $\pi$ -Interaktion angehoben wird.

Für B-Phenylderivate mit B als Ringglied ergibt sich somit folgender Einfluß auf die Reduzierbarkeit (geordnet nach negativeren  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ -Daten: s. S. 109)

Alle Ergebnisse sind in Abbildung 6 nochmals graphisch dargestellt.

Die von H. Bock und W. Pusch <sup>6)</sup> in DMP gegen Hg-Sumpf bestimmten Reduktionspotentiale für 1,4-disubstituierten Bor-Phenyl-Verbindungen liegen erwartungsgemäß unterhalb der hier beschriebenen 1-substituierten Verbindungen. Ein Vergleich der Werte wurde durch Vergleichsmessungen mit Anthrazen in Acetonitril bei einer Konzentration von 0,1 Mol/l  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  gegen die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode möglich. (-1,93 V gegenüber -1,4 V vs. Hg-Sumpf) Danach sind den Bock-Pusch'schen Werten 0,53 V zu addieren, damit sie mit den hier aufgeführten vergleichbar werden. Aus den Meßdaten läßt sich folgende Reihenfolge der Borgruppen bezüglich steigender  $\pi$ -Donatorstärke (bzw. sinkender  $\pi$ -Akzeptorstärke) ableiten:





Voltammogramm  
 $0 \rightarrow -0,8$   
 $Cd^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  in  $0,1$  M  $KCl$   
 Ref.  $100 \mu A$   
 Zeit  $100 \mu s$   
 $A$  und  $B$   $0,1$  M  $KCl$   
 $1$   $100 \mu A$   
 Korrektur:  $100 \mu A$   
 1.  $100 \mu A$   $100 \mu A$

Abb.1 Gleichstrompolarogramm einer  $Cd^{2+}/Zn^{2+}$ -Ionenlösung in  $H_2O/0,1$  mKCl vs.SCE. X-Achse: U/V, Y-Achse: I/ $\mu A$



Differentialpuls-Polarogramm  
 $0 \rightarrow -0,8$   
 $Cd^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  in  $0,1$  M  $KCl$   
 Ref.  $100 \mu A$   
 Zeit  $100 \mu s$   
 $A$  und  $B$   $0,1$  M  $KCl$   
 $1$   $100 \mu A$

Abb.2 Differentielles Pulspolarogramm einer  $Cd^{2+}/Zn^{2+}$ -Ionenlösung in  $H_2O/0,1$  m KCl vs.SCE

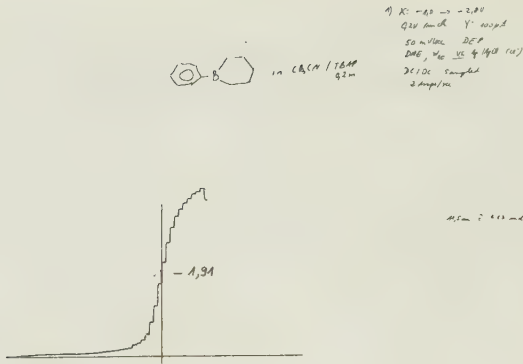


Abb. 3 Gleichstrompolarogramm einer  $10^{-3}$  molaren Lösung von  $\text{Ph-B(CH}_2)_5$  in einer stickstoff-gesättigten 0,2 M Lsg. von  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

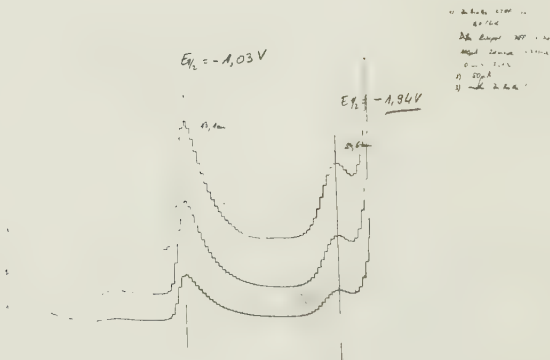


Abb. 4 Differentielles Pulspolarogramm von  $\text{ZnB}_{10}\text{H}_{12}$  in  $\text{THF}$  in  $\text{H}_2\text{O}/0,1 \text{ M LiCl}$  vs.  $\text{SCE}$ . Die Kurven 1-3 wurden bei zunehmender Konzentration aufgenommen.

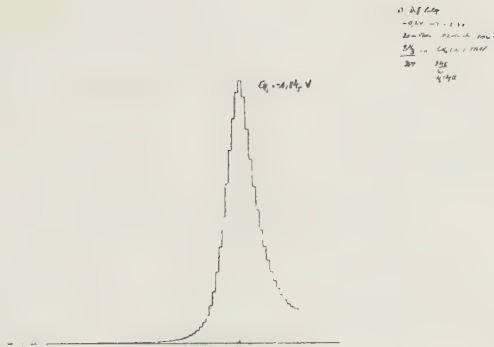


Abb. 5 Differentielles Pulspolarogramm von  $\text{BPh}_3$  in einer 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2,02 \text{ V}$ )

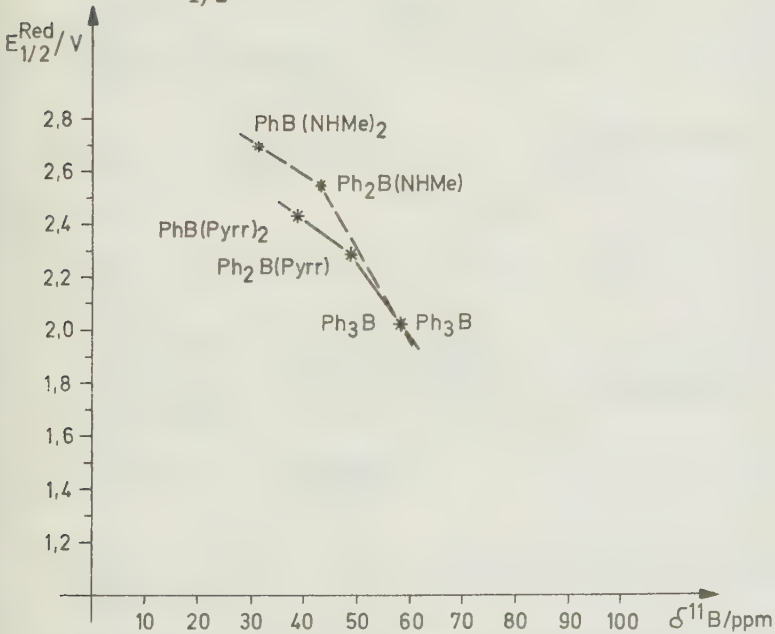


Abb. 6 Korrelationen von  $\delta^{11}\text{B}$ - mit  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ -Werten einiger Phenyl-Bor-Verbindungen

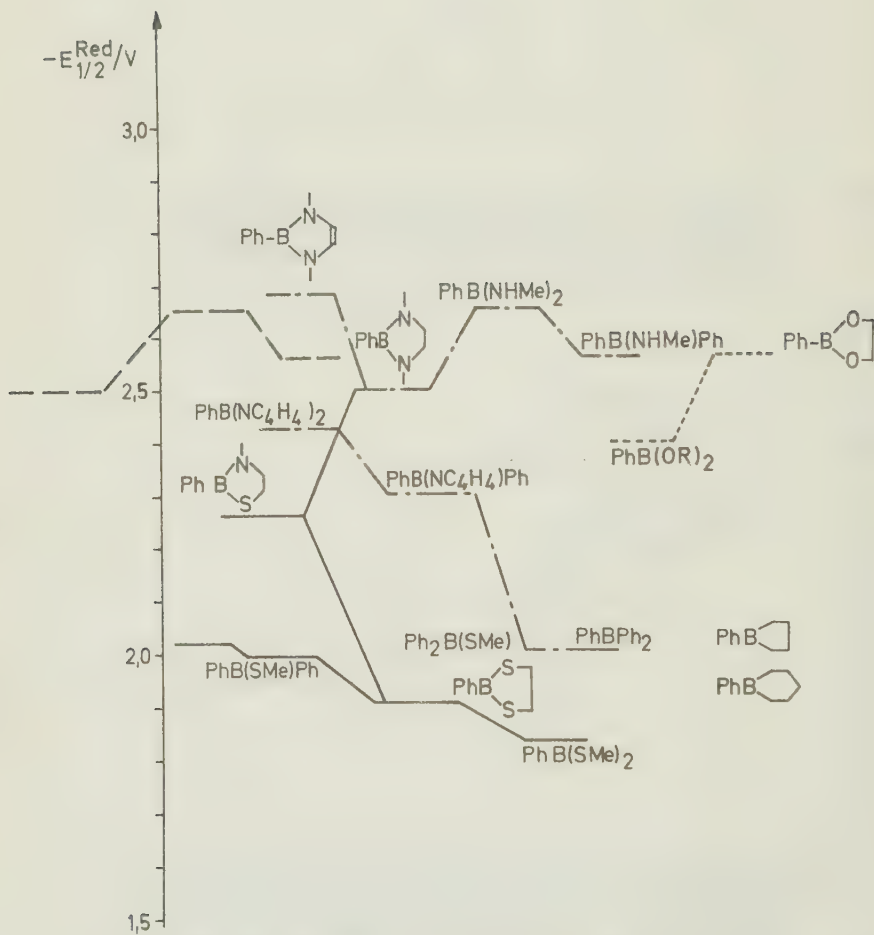


Abb. 6 : Zusammenfassende Übersicht der Reduktionspotentiale von Phenyl-Bor-Verbindungen

Literaturhinweise (Teil B)

1. D.F.Shriver, D.E.Smith und P.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5155(1964).
2. J.Q.Chambers, A.D.Norman, M.R.Bickel, S.H.Cadle, J.Amer.Chem.Soc. 90, (22) 6056-62(1968).
3. B.E.Rupp, E.D.Smith, D.F.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5562(1967).
4. L.F.Warren, jr. und M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1157(1970).
5. R.L.Middaugh, F.Farha, jr. J.Amer.Chem.Soc. 88, 4147(1966).
6. H.Bock und W.Fuss, Z.Naturforsch. 26b, 525-528(1971).
7. J.B.Headridge, Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists, Academic Press London and New York, S.22.
8. J.Meites, "Polarographic Techniques" (second edition), p.236, Interscience, New York.
9. Manual des Polarographen PAR Modell 170 der Firma Princeton Applied Research GmbH, 1971.
10. wie 9.
11. H.Alt, Dissertation, Universität München 1969.
12. J.Heyrovsky und J.Kuta, "Principles of Polarography", Academic Press, New York (1966).
13. L.Meites, "Polarographic Techniques" (second edition), Interscience, New York.
14. I.M.Kolthoff, J.J.Lingane, "Polarography" (Vol.1 und 2) Interscience, New York.
15. G.W.C.Milner, "The Principles and Application of Polarography and other Electroanalytical Processes", Longmans, London (1957).
16. J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth, Z.Naturforsch. 28b, 414(1973).
17. J.F.Coetzee, D.K.McGuire und J.L.Hedrick, J.Phys.Chem. 67, 1814 (1963).

18. A.I.Popov, "Techniques with non aqueous solvents", in "Technique of Inorganic Chemistry" (ed. Jonasson und Weissberger), Vol.1. p.82, Interscience, New York.
19. R.E.Dessy, R.B.King und M.Waldrop, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5112(1966).
20. I.M.Kelthoff und J.F.Coetzes, J.Amer.Chem.Soc. 79, 870 und 1852(1957).
21. a) eigene Vorschrift: aus Tetrabutylammoniumhydroxid und Perchlorsäure. Anschließend wird aus Athylalkohol 6-7 mal umkristallisiert und über  $P_2O_5$  getrocknet.  
b) R.E.Dessy, W.Kitching, T.Chivers, J.Amer.Chem.Soc. 88, 453(1966).
22. G.Costa, G.Mestroni, Reisenhofer, J.Chem.Soc.2870(1970).
23. A.A.Vloek, Coll.Czech.chem.Comm. 10, 230(1951).
24. J.Heyrovsky und J.Kuta, "Principles of Polarography" Academic Press, New York (1966).
25. V.Kalous, "Polarographie Experiments", Státní, Pedagogické nakladatelství, Prag, 1957.
26. siehe 9 und 10.
27. J.W.Ross, R.D.DeMars und I.Shain, Analyt.Chem. 28, 1768 (1956 ).
28. R.P.Frankenthal und I.Shain, J.Amer.Chem.Soc. 78, 2969(1956).
29. J.R.Headridge, "Electrochemical Techniques Soc. Inorganic Chemists", 20-30, Academic Press, London and New York 1969.
30. F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., S.260 (1968).
31. W.N.Lipscomb, "Boron Hydrides", New York (1963).
32. a) R.Hoffmann und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 37, 2872(1962).  
b) E.B.Moore, jr., J.Chem.Phys. 37, 675(1962).
33. a) W.N.Lipscomb, "Boron Hydrides", New York (1963).  
b) R.Schaeffer, J.Amer.Chem.Soc., 79, 1006(1957).

34. a) wie 2.  
b) K.L. Madsen and P. Patai jr., J. Amer. Chem. Soc. 88  
4147(1966,5).
35. a) wie 3.  
b) D.E. Smith, E.E. Rupp and D.F. Trivier, J. Amer. Chem. Soc.  
89, 5568(1967).
36. a) E.L. Motterslee, F. Klatter, P.A. Wagner and G.W. Parshall,  
Inorg. Chem., 2072(1968).  
b) M.W. Greenwood, J. Chem. Soc. 6, 869-813(1971).
37. L.F. Warren and M.F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc.  
1157(1970).
38. H. Nits and H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 22, 1049(1966).
39. a) E.L. Motterslee (Ed.), The Chemistry of Boron and its  
Compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1967.  
b) A. Nieszenz and J.W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds,  
Springer-Verlag, Berlin 1965.
40. B.G. Samsey, Electronic Transitions in Organometalloids,  
1.26 and 64, Academic Press, New York 1969.
41. a) D.R. Armstrong and P.G. Perkins, Theor. Chim. Acta 2,  
412(1968).  
b) E. Hoffmann, Advances Chem. Ser. 42, 78(1964).
42. E.A. Streibwieser, Molecular Theory for Organic Chemists,  
J. Wiley & Sons, Inc., New York (1961).
43. E. Wackneyer, Universität München, unveröffentlicht.
44. J. Irmer, E. Nits and A. Nieszenz, J. Organomet. Chem.,  
im Druck.
45. M.W. Greenwood and M.F. Travers, J. Chem. Soc. 4, 15-26(1968).



## Lebenslauf

Ich wurde am 2.4.1944 in Schöndorf, im rumänischen Teil des donauschwäbischen Siedlungsgebietes Banat, als einziger Sohn des Kaufmanns Mathias Schwerthöffer und der Kindergärtnerin Katharina Schwerthöffer, geb. Merle geboren. Die Kindheit verbrachte ich in Oberösterreich und im Banat, die Volksschule absolvierte ich in Schöndorf; am 1.8.1959 trat ich eine Lehre als Chemielaborant an den Chemischen Instituten der Universität München an. Noch während der Lehrzeit besuchte ich zunächst die Abendmittelschule für Berufstätige, vom Herbst 1962 an das Abendgymnasium der Stadt München, wo ich im Sommer 1966 das Abitur ablegte. Zum WS 1966/67 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität in Marburg und legte im SS 1968 das Vordiplom in Chemie ab, am 6.2.1970 die mündliche Diplom-Hauptprüfung. Seit März 1970 bin ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München mit der Durchführung der Diplom- und Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth beschäftigt. Seit April 1971 bin ich mit Simona Schwerthöffer, geb. Haier verheiratet. Am 25. 12. 1971 wurde unser Sohn Dirk geboren.





